

# Entwicklung von Methoden zur Untersuchung organischer Spurenverunreinigungen in hochreinen Chemikalien für die Halbleiterproduktion mit der Gaschromatographie

Vom Fachbereich Chemie  
Der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr. Ing.)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von

Diplom- Ingenieur Burkhard Kusserow  
aus Berlin

Berichterstatter:	Prof. Dr. K. Bächmann
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H Ortner
Tag der Einreichung:	27. März 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	29 Mai 2000

Darmstadt 2000

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. K. Bächmann in der Zeit zwischen September 1992 und Februar 2000 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K. Bächmann möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und seine Unterstützung bei der Durchführung danken.

Ich danke auch allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des Instituts für die stete Hilfsbereitschaft, die hilfreichen Diskussionen und für die gute Zusammenarbeit. Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Werkstätten, insbesondere Herrn Jung und Herrn Dipl. Ing. Wendel, für die Hilfe und die Fertigung der vielen für diese Arbeit nötigen Bauteile. Weiter danke ich Herrn Martin Ebert für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

1. Einleitung.....	6
2. Problemstellung .....	9
3. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	11
4. Grundlagen .....	15
4.1. Produktion .....	15
4.1.1. Herstellungsprozess von Mikrochips .....	15
4.1.2. Weitere Entwicklung der Technik.....	16
4.1.3. Auswirkungen organischer Verunreinigungen .....	18
4.1.4. Reinheitsansprüche bei der Halbleiterproduktion.....	19
4.1.4.1. Reinstwasser .....	19
4.1.4.2. Sonstige Prozeßchemikalien .....	20
4.1.5.1. Reinstwasseranlagen, deren Konstruktion und Reinheiten .....	21
4.1.5.1.1. Destillation .....	21
4.1.5.1.2. Filtration .....	21
4.1.5.1.3. Umkehrosmose.....	22
4.1.5.1.4. Elektrodialyse.....	22
4.1.5.1.5. Ionenaustausch .....	22
4.1.5.1.6. Adsorption.....	23
4.1.5.1.7. Oxidation durch ultraviolette Strahlung.....	23
4.1.5.1.8. Reinstwassererzeugung .....	24
4.1.5.2. Notwendigkeit einer zeit- und ortsnahe Analytik.....	24
4.2. Extraktion aus wässrigen Medien .....	25
4.2.1. Einführung .....	25
4.2.2. Aufgabe großer Probevolumina.....	28
4.2.2.1. On-Column-Aufgabe .....	28
4.2.2.2. Das „Loop-type-Interface“ .....	30
4.2.2.3. Temperaturprogrammierbarer Injektor (PTV).....	32
4.2.2.3.1. Lösemittelausblendung.....	32
4.2.2.3.2. Splitlose Injektion .....	33
4.2.2.3.3. PTV „Vapour Overflow“ .....	33
4.2.3. Festphasenextraktion.....	35
4.2.4. Festphasenmikroextraktion (SPME).....	36
4.2.4.1 Grundlagen .....	36
4.2.4.2 Extraktionsphasen, Eigenschaften und Limitierungen .....	37
4.2.4.3 Multiphasengleichgewichte in der SPME .....	38
4.2.4.3.1. Fall 1: Unbegrenztes Probevolumen .....	39
4.2.4.3.2. Fall 2: Begrenztes Probevolumen .....	40
4.2.4.3.3. Experimentelle Einflüsse auf das Verteilungsgleichgewicht .....	40
4.2.4.4 Extraktionskinetik.....	42
4.2.4.5. Desorptionsverlauf in der SPME.....	44
4.2.4.6. Kohlenstoffadsorbentien in der SPME.....	45
4.2.4.6.1. Bisher verwendete Adsorbentien .....	45
4.2.4.6.2. Graphitierte Ruße .....	46
5.1.1 Analysensysteme.....	47
5.1.2. Standardsubstanzen.....	48
5.2. Direkt gekoppelte Systeme für Reinstwasser.....	49
5.2.1. Direkte Überführung.....	49
5.2.1.1. Wasser als Lösemittel für die Gaschromatographie .....	49
5.2.1.2. Lösungsansatz durch Trennung von Verdampfung und Probenaufgabe.....	50
5.2.1.3. Konstruktion einer Aufgabeeinheit für wasserhaltige Proben.....	50

5.2.1.4. Experimente mit verschiedenen Adsorbentien .....	56
5.2.1.4.1. Experimente mit Packungen aus einem Adsorbens .....	57
5.2.1.4.2. Experimente mit Mehrbettadsorbern .....	58
5.2.2. Online-SPE .....	61
5.2.2.1. Limitierungen bisher eingesetzter Systeme .....	61
5.2.2.2. Konstruktion der Aufgabeeinheit .....	62
5.2.2.3. Ergebnisse .....	66
5.2.2.4. Überwachung einer Reinstwasseranlage .....	67
5.3.1. Einengen kleiner Probevolumina .....	70
5.3.1.1. Offene Verdampfung unter Inertgasfluß .....	70
5.3.1.2. Verdampfung unter Rückfluß .....	70
5.3.2. Festphasenextraktion (SPE) .....	72
5.3.3. Flüssig/flüssig Mikroextraktion (Mikro-LLE) .....	75
5.3.4. Festphasenmikroextraktion (SPME) .....	78
5.3.4.1. Versuche mit durch Pyrolyse erzeugten Kohlenstoffschichten .....	78
5.3.4.2. Graphitstäbe als SPME-Phasen .....	80
5.3.4.2.1. Konstruktion der Aufgabeeinheit .....	80
5.3.4.2.2. Ergebnisse .....	81
5.3.4.3. Beschichtung von Graphitstäben .....	85
5.3.4.3.1. Vorbereitung der Beschichtung .....	85
5.3.4.3.2. Stabilisierung der Aufschlämmung .....	87
5.3.4.3.3. Erste Beschichtungsexperimente und Ergebnisse .....	89
5.3.4.3.4. Konstruktion der Beschichtungsapparatur .....	92
5.3.4.3.5. Optimierung der Beschichtung .....	94
5.3.4.4. Beschichtung von Quarzfasern .....	98
5.3.4.4.1. Konstruktion des Faserhalters .....	99
5.3.4.4.2. Beschichtung der Fasern .....	99
5.3.5. Kalibrierung des Gesamtsystems .....	102
5.3.5.1. Einführung .....	102
5.3.5.2. Kalibrierung des Detektors mit einem Gasprobenventil .....	102
5.3.5.3. Kalibrierung der Methode .....	105
5.3.5.3.1. Prinzip der matrixunabhängigen Kalibrierung .....	106
5.3.5.3.4. Studie an fremden Datensätzen .....	109
5.3.5.3.5. Eigene Studie an Chlorpestiziden .....	113
5.3.5.4. Anwendung der Kalibriermethode und Ergebnisse .....	116
5.3.5.4.1. HCl .....	116
5.3.5.4.2. Quellenanalyse .....	120
5.3.5.4.3. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	122
5.3.5.4.5. NaOH .....	125
5.3.5.4.4. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	128
6. Schluß .....	130
7. Literaturverzeichnis .....	132
8. Anhang .....	134
8.1. Qualitätssicherung .....	134
8.1.1. Überwachung GC/FID .....	134
8.1.1.1. Kontrollkarte Peakfläche .....	134
8.1.1.2. Kontrollkarte Retentionszeit GC/FID .....	135
8.1.2. Überwachung GC/MS .....	136
8.1.2.1. Signalintensität .....	136
8.1.2.2. Kontrollkarte Retentionszeit GC/MS .....	137
8.2. Meßwerte .....	138

8.2.1. Wiederfindung in den SPE-Experimenten.....	138
8.2.2. Beschichtungsapparatur .....	139
8.2.2.1. Elektrische Verschaltung .....	139
8.2.2.2. Schaltprogramm .....	140
8.2.2.3. Schaltprogramm in Symboldarstellung .....	142
8.2.4. Versuchsdesign und Meßwerte für Beschichtungsexperiment .....	143
8.2.5. Berechnung der stufenweisen Extraktion nach Liu Ai. ....	143
8.2.6. Mathematische Behandlung der Extraktion außerhalb des Gleichgewichtszustandes .	
.....	
.....	144
8.2.7. Meßwerte für das PFBHA-Derivat von Pentanal .....	145
8.2.8. Meßwerte für Aldrin .....	146
8.2.9 Kalibrierdaten für die Extraktion aus Halbleiterchemikalien .....	147
8.3. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen .....	151

# 1. Einleitung

Die Ansprüche der Halbleiterindustrie in Bezug auf die Reinheit der eingesetzten Prozeßchemikalien bestimmten in den letzten Jahrzehnten maßgeblich die Entwicklung der Herstellungsprozesse von Produktionschemikalien. Dabei sind die tolerablen Mengen an Verunreinigungen kontinuierlich gesunken. Bestimmen am Anfang dieser Entwicklung hauptsächlich partikuläre und ionische Störstoffe die Reinheitsanforderungen, so sind mit der kontinuierlichen Verringerung der Strukturbreiten längst auch organische Verunreinigungen als Ursache für Defekte auf Halbleitern bekannt. Die wichtigsten durch organische Störstoffe erzeugten Defekte haben ihre Ursache in der Verschlechterung der Haftung von Photolacken und Leiterbahnen durch auf Oberflächen adsorbierte Moleküle.

Bei den gerade eingeführten Halbleitern mit einer Strukturbreite von 180 nm gilt eine Kontamination von  $7 \cdot 10^{13}$  Kohlenstoffatomen pro Quadratzentimeter Oberfläche noch als tolerabel. Es wird jedoch erwartet, daß die tolerable Kontamination bis zum Jahr 2012 auf nur noch  $1,8 \cdot 10^{13}$  Kohlenstoffatome absinkt.

Es wird zunehmend schwieriger, diese Oberflächenreinheit zu gewährleisten. Die wichtigste Quelle organischer Kontaminationen sind dabei die zur Fertigung eingesetzten Chemikalien. Teils sind diese Chemikalien selbst organische Verbindungen, teils werden organische Kontaminationen in anorganischen Chemikalien eingetragen.

Dabei sind die organischen Prozeßchemikalien gut charakterisiert, sie werden in ihrer Zusammensetzung unter anderem auch nach leichter Entfernung von der Waferoberfläche optimiert. Über die Zusammensetzung der mit anorganischen Chemikalien eingeschleppten organischen Störstoffe ist jedoch so gut wie nichts bekannt, da bis heute nur die Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffs bestimmt wurde.

Unter diesen Chemikalien wird Prozeßwasser in den größten Mengen eingesetzt. Es dient hauptsächlich zum Spülen der Wafer nach den einzelnen Fertigungsschritten. Weitere anorganische Prozeßchemikalien von Bedeutung sind Säuren, Laugen und Oxidantien wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Bei weiter steigenden Ansprüchen an die Reinheit der verwendeten Chemikalien wird es zunehmend schwieriger, diese Reinheit für alle potentiellen Störstoffe zu gewährleisten. Daher wird es zunehmend wichtig, die Stoffe zu kennen, die Störungen verursachen. Durch

gezielte Vermeidung solcher Stoffe ist es möglich, die Anforderungen ohne erheblich größeren Reinigungsaufwand zu erreichen.

Aufgrund der Vielzahl potentieller Störstoffe kann eine Analyse nach einzelnen Substanzen nur nach einer chromatographischen Vortrennung erfolgen. Wegen ihrer hohen Trennleistung und den zahlreichen, sowohl universellen als auch hochselektiven Detektoren, bietet sich dafür die Gaschromatographie an. Dabei ist jedoch die Limitierung dieser Methode in Betracht zu ziehen.

Wasser, und noch mehr Säuren, Alkalien und Salzlösungen, sind mit der Gaschromatographie unverträgliche Matrices. Die in der Gaschromatographie verwendeten stationären Phasen können selbst durch heißes Wasser hydrolytisch zersetzt werden. Alkalien oder Salzlösungen hinterlassen feste Rückstände im analytischen System, die zu Leistungsverlust führen.

Die zu analysierenden Substanzen befinden sich dabei in hoher Verdünnung in den wäßrigen Lösungen der Chemikalien. Die in der Halbleiterindustrie geltenden Spezifikationen lassen eine Gesamtmenge an organisch gebundenem Kohlenstoff von  $<1 \mu\text{g/l}$  bis zu einigen  $100 \mu\text{g/l}$  erwarten. Für die Mehrzahl der Einzelsubstanzen sind daher Konzentrationen im unteren  $\text{ng/l}$ -Bereich zu erwarten. Der häufig verwendete Flammenionisationsdetektor besitzt eine Nachweisgrenze von  $\sim 5 \text{ pg}$  Kohlenstoff. Das bedeutet, daß zumindest der Extrakt einiger Milliliter Wasser vollständig in den Gaschromatographen überführt werden muß, um die geforderten Nachweisgrenzen zu erreichen.

Die Analyten müssen deshalb vor der Analyse von der Matrix abgetrennt und dabei stark angereichert werden.

Dafür stehen zwei Lösungsansätze zur Verfügung.

Eine Methode ist die Direktaufgabe mit Matrixabtrennung im Injektionssystem des Gaschromatographen. Dies ist eine technisch schwer umzusetzende Methode, die in wenigen Fällen für die Untersuchung von Wasser eingesetzt wurde. Sie kann jedoch vollautomatisiert werden.

Der zweite Lösungsansatz zur Untersuchung wäßriger Proben setzt einen Phasenwechsel voraus. Immer seltener wird die Flüssig/Flüssig-Extraktion eingesetzt. Im analytischen Maßstab ist sie schwer zu automatisieren und zeigt nur eine geringe Anreicherung der Analyten. Die Extrakte müssen im Anschluß an die Extraktion durch Eindampfen konzentriert werden. Einige Mikromethoden erreichen eine gute Anreicherung. Die manuelle Aufarbeitung führt bei allen Methoden zu langen Bearbeitungszeiten und zu einem hohen Kontaminations- und Verlustrisiko.

Eine häufig eingesetzte Methode ist die Festphasenextraktion. Die Probe wird über eine Adsorberpackung gesaugt, die Packung wird im Inertgasstrom getrocknet und die Analyten mit einem organischen Lösemittel wieder von der Packung eluiert. Sie zeigt gute Anreicherung und ist automatisierbar. Hochinerte und chemisch beständige Extraktionsphasen sind verfügbar, das Kontaminations- und Verlustrisiko ist bei einer automatisierten Bearbeitung niedrig. Vor allem durch den zeitaufwendigen Trocknungsschritt sind die Bearbeitungszeiten relativ lang.

Eine neue Methode zur lösemittelfreien Extraktion aus wässriger Matrix ist die Festphasenmikroextraktion (SPME). Dabei ist die Extraktionsphase als dünne Schicht auf eine Quarzfaser aufgebracht. Diese Quarzfaser wird in einer Vorrichtung montiert, die Ähnlichkeit mit einer Injektionsspritze hat. Die Faser wird in die Probe eingetaucht und die Analyten werden in die Phase extrahiert. Die Faser wird anschließend im Injektor des Gaschromatographen thermisch desorbiert. Sie ist eine schnelle, unkomplizierte und leicht zu automatisierende Methode. Sie erreicht wegen des geringen Phasenvolumens keine erschöpfende Extraktion der Probe. Als Gleichgewichtsmethode ist sie empfindlich gegenüber Änderungen der Matrix und Temperaturschwankungen in der Umgebung. Säure- und basebeständige Phasen sind nicht verfügbar und müßten daher neu entwickelt werden.



## 2. Problemstellung

Die laufende Überwachung der Betriebsmittel in einer Produktionsanlage erfordert eine möglichst schnelle und ortsnahe Analytik. Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von schnellen und automatisierbaren Analysemethoden für organische Verunreinigungen in Prozesswasser und in flüssigen Halbleiterchemikalien wie Säuren, Alkalien und  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Aufgrund der hohen Anzahl potentieller Störstoffe sollte die Gaschromatographie als Analysemethode eingesetzt werden. Dabei sollten die quantitativen Untersuchungen mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors durchgeführt werden. Für qualitative Untersuchungen stand ein Gaschromatograph mit Massenspektrometer zur Verfügung.

Das Hauptproblem besteht in der Entwicklung der Methoden zur Anreicherung und Isolierung der Analyten vor der Aufgabe oder im Aufgabesystem des Gaschromatographen.

Für das Prozesswasser sollten weitgehend automatisierte Analysemethoden entwickelt werden. Dabei war eine vollständige Automatisierung während dieser Arbeit nicht vorgesehen, eine solche sollte aber konstruktiv vorbereitet werden.

Dabei sollte zuerst die Möglichkeit der direkten Aufgabe von Wasser in die Gaschromatographie untersucht werden.

Die erste Aufgabe bestand daher in der Entwicklung eines Systems, das die direkte Aufgabe großer Volumina wasserhaltiger Proben in der Gaschromatographie erlaubt. Da Wasser auf Trennsäulen korrosiv wirkt, muß das Wasser im Aufgabesystem des Gaschromatographen unter Zurückhaltung der Analyten vollständig abgetrennt werden. Verschiedene Adsorbentien sollten auf ihre Eignung für diese Abtrennung untersucht werden.

Alternativ sollte eine automatisierte Kopplung zwischen Festphasenextraktion und Gaschromatographie aufgebaut werden. Dabei sollten die Nachteile der bisher bekannten SPE-GC-Systeme, wie die Verschleppung von Analyten zwischen den Analysen, vermieden werden.

Eins dieser Systeme sollte zur Überwachung der hauseigenen Reinstwasseranlage verwendet werden.

Die Korrosivität der Säuren, Alkalien und Oxidantien macht es unmöglich, die für hochreines Wasser entwickelten Methoden einzusetzen. Als Werkstoffe kommen nur Glas und einige Kunststoffe in Frage, als feste Adsorbentien nur solche auf Kohlenstoffbasis.

Diese Chemikalien werden nicht vor Ort hergestellt, sondern in Behältern angeliefert. Zur Analyse kann eine Probe entnommen werden. Daher wurde keine direkte Kopplung angestrebt. Dennoch sollte eine hohe Anreicherung bei vollständiger Abtrennung der korrosiven Matrix in möglichst wenigen Arbeitsschritten gewährleistet sein. Die Aufarbeitung der Probe sollte ebenfalls automatisierbar sein.

Von den in Frage kommenden Methoden sollten die Festphasenextraktion, miniaturisierte Methoden der Flüssig/flüssig-Extraktion und die Festphasenmikroextraktion auf ihre Eignung untersucht werden.

Da für die SPME keine gegen korrosive Chemikalien beständige Extraktionsphasen erhältlich sind, sollten diese neu entwickelt werden. Diese Phasen sollten hergestellt und auf ihre Eignung für die gestellte Aufgabe untersucht werden.

Mit den entwickelten Methoden sollten exemplarisch Chemikalien für die Halbleiterindustrie auf ihren Gehalt an organischen Spurenverunreinigungen untersucht werden. Als Beispiele wurden 37% HCl, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 30% NaOH und 31% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gewählt.

### 3. Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden Systeme und Methoden zur Messung organischer Kontaminationen in hochreinen Chemikalien für die Halbleiterindustrie entwickelt.

Diese Methoden basieren auf verschiedenen Prinzipien: der Flüssig/flüssig-Extraktion, Adsorption aus der Flüssigkeit und Adsorption aus der Gasphase. Während bei der Extraktion aus Wasserproben eine breite Palette verschiedener Adsorbentien eingesetzt wurde, kamen bei den korrosiven Chemikalien nur Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis zum Einsatz.

Die entwickelten Verfahren wurden auf Realproben angewandt.

#### **Entwicklung automatisierter Systeme zur Analyse von Reinstwasserproben**

Zur Analyse von Wasserproben wurden zwei weitgehend automatisierte Systeme entwickelt. Aufgrund der während der Entwicklungsarbeit notwendigen Flexibilität dieser Systeme wurde auf eine vollständige Automatisierung verzichtet. Eine solche Vollautomatisierung für den Routinebetrieb ist jederzeit möglich.

#### **Entwicklung eines Probenaufgabesystems zur direkten Überführung**

Die direkte Überführung wasserhaltiger Proben in die Gaschromatographie gelang mit einem neu entwickelten, aus 2 Injektoren bestehenden Probenaufgabesystem. In der ersten Kammer wurde die Probe bei hoher Temperatur vollständig verdampft, in dem zweiten Injektor wurden die Analyten bei niedrigerer Temperatur mit Adsorbentien aus dem Dampfstrom abgetrennt. Nach vollständiger Trennung von Dampf und Analyten wurden die Analyten durch schnelle Temperaturerhöhung desorbiert und auf die Trennsäule überführt.

Da die kommerziell angebotenen Injektoren die gestellten Bedingungen nicht erfüllen konnten, wurde der als zweiter Injektor eingesetzte temperaturprogrammierbare Injektor selbst gefertigt.

Obwohl dieses System für kleine Probenvolumina ( $< 100 \mu\text{l}$ ) gute Ergebnisse lieferte, konnte es große Probenmengen ( $> 1 \text{ ml}$ ) nur sehr langsam bearbeiten. Daher wurden andere Möglichkeiten der Analyse von Reinstwasser untersucht.

## Entwicklung eines Systems für die direkt gekoppelte Festphasenextraktion

Die online-SPE eluiert auf einer Adsorberpackung gesammelte Proben direkt in die Gaschromatographie. Die bisher bekannten Verfahren basieren auf fest installierten Adsorberkartuschen. Da die Kartuschen zwischen den Analysen nicht gewechselt werden, kommt es gerade im Spurenbereich zu Verschleppung von Analyten in den nächsten Analysenlauf.

Um die Nachteile fest installierter Extraktionskartuschen zu vermeiden, wurde ein System auf der Basis von Einwegkartuschen entwickelt.

Die Probe wird direkt an der Reinstwasseranlage durch Adsorption auf die Kartusche genommen. Die Kartusche wird anschließend durch Spülen mit Inertgas getrocknet und in das Aufgabesystem am Gaschromatographen eingesetzt. Durch Injektion von Hexan wird die Probe direkt auf die Trennsäule desorbiert. Diese Methode zeigte Nachweisgrenzen von 250 pg Kohlenstoff/l bei einer Standardabweichung < 5%.

Dieses System wurde zur Überwachung einer Reinstwasseranlage eingesetzt.

## Säuren, Alkalien, Oxidantien

### Festphasenextraktion

Mit Kohlenstoffphasen gepackte Kartuschen für die Festphasenextraktion wurden auf ihre Eignung für die Extraktion organischer Spurenstoffe überprüft. Dabei wurde eine starke Adsorption der Analyten an der Wand der Probegefäße festgestellt. Dieses Problem konnte nicht gelöst werden, und verhinderte daher den Einsatz dieser Methode.

### Weiterentwicklung einer Apparatur zur Mikro-Flüssig-Flüssig Extraktion

Es wurden Experimente mit einer miniaturisierten flüssig/flüssig-Extraktion durchgeführt. Die dazu eingesetzten Geräte wurden modifiziert, um eine höhere Anreicherung der Analyten zu erzielen. Die Extrakte mußten dennoch zusätzlich durch Eindampfen aufkonzentriert werden. Die Methode erfordert einen hohen Zeitaufwand, liefert aber für alle untersuchten Analyten eine vollständige Wiederfindung bei einer Standardabweichung von < 5%. Die Nachweisgrenze lag zwischen 4 und 7,5 ng Kohlenstoff /l.

Da diese Methode nur mit hohem Aufwand automatisiert werden kann, wurde sie hauptsächlich zu Vergleichszwecken eingesetzt.

## Festphasenmikroextraktion (SPME)

### Entwicklung von Kohlenstoffphasen für die SPME

Kohlenstoffphasen für die SPME sind nicht im Handel erhältlich. Auf der Basis eines kommerziell erhältlichen Kohlenstoffadsorbens wurden Methoden zur Beschichtung von SPME-Trägern mit Kohlenstoffpartikeln entwickelt. Eine automatisch arbeitende Apparatur zur Beschichtung wurde hergestellt. Die mit dieser Apparatur hergestellten SPME-Fasern wurden charakterisiert und für die nachfolgenden Experimente eingesetzt.

### Entwicklung einer matrixunabhängigen Kalibriermethode

Die Extraktionsergebnisse der SPME sind von der Matrix und den Umgebungsbedingungen abhängig. Dies führt zu einem hohen Kalibrieraufwand und zu einer hohen Standardabweichung. Es wurde deshalb ein Kalibrierverfahren gesucht, das von der Matrix und den Umgebungsbedingungen unabhängig ist.

Zu diesem Zweck wurde das aus der Dampfphaseanalyse stammende MHE-Verfahren (Multiple Headspace Extraction) auf die Verhältnisse der SPME angepaßt.

Das MHE-Verfahren beruht auf der mehrfachen Extraktion aus einem Probengefäß. Ergibt sich aus den Meßwerten eine streng exponentiell fallende Funktion, so kann der der Gesamtmenge der analysierten Substanzmenge entsprechende Meßwert aus den Meßwerten der ersten beiden Extraktionen berechnet werden.

Das MHE-Verfahren setzt eine Gleichgewichtseinstellung voraus. In der SPME dauert die Einstellung des Gleichgewichts für die gefundenen Analyten bis zu 6 Stunden. Dies dauert für alle praktischen Zwecke zu lange. SPME-Extraktionen werden meist für eine konstante aber nicht zur Gleichgewichtseinstellung ausreichende Zeit durchgeführt.

In dieser Arbeit konnte sowohl mathematisch bewiesen als auch experimentell belegt werden, daß die aus einer Reihe zeitlich konstanter, aber nicht zum Gleichgewicht führender Extraktionsschritte resultierende Kurve ebenfalls streng exponentiell fallend verläuft. Damit ist dieses Verfahren auch auf die SPME anwendbar. Das Verfahren wurde mit aus der Literatur entnommenen und mit selbst gemessenen Datensätzen überprüft und bestätigt.

## Anwendung auf Realproben

Mit den Kohlenstoffphasen für die SPME wurde die Anwendbarkeit des matrixunabhängigen Kalibrierverfahrens auf Chemikalien für die Halbleiterindustrie untersucht. Das Verfahren zeigte gute Resultate. Es wurde daher auf die Untersuchung dieser Chemikalien auf organische Kontaminationen angewandt. Untersucht wurden 37% HCl, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 60% NaOH und 31% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, alle in den in der Halbleiterindustrie verwendeten Qualitäten.

Gefunden wurden fast ausschließlich Alkane und Phtalsäureester. Bei den Alkanen wurden homologe Reihen von n-Alkanen und ein komplexes unaufgelöstes Gemisch von Isoalkanen gefunden. Dieses Gemisch eluiert im Siedebereich von Dieselkraftstoff.

Um die Quellen dieser Kontaminationen aufzuklären, wurden die verwendeten Behälter für diese Chemikalien untersucht. Dabei wurde die Reihe der n-Alkane im Kunststoff der Behälter gefunden. Phtalsäureester wurden in der Deckeldichtung der Behälter gefunden. Die Herkunft des Kohlenwasserstoffgemischs wurde nicht eindeutig aufgeklärt. Möglicherweise handelt es sich um Kontaminationen aus früher für Dieselkraftstoff verwendeten Lager- oder Transportbehältern.

## 4. Grundlagen

### 4.1. Produktion<sup>1</sup>

#### 4.1.1. Herstellungsprozess von Mikrochips

Die Basis für die Herstellung von Mikrochips sind Stangen aus hochreinem, monokristallinem Silicium.

Von diesen Stangen werden Scheiben abgesägt, diese werden anschließend geschliffen und poliert. Diese Scheiben werden allgemein Wafer genannt. Die Strukturen werden in einem vielstufigen Verfahren auf der Oberfläche des Wafers aufgebaut. Dabei muß im jeweils ersten Prozeßschritt die zu fertigende Struktur auf die Waferoberfläche übertragen werden. Diese Übertragung erfolgt durch Ablichten einer Vorlagemaske durch eine verkleinernde Optik auf den mit einem photoaktiven Lack beschichteten Wafer.

Im nächsten Schritt werden die zu bearbeitenden Flächen durch Entfernen des Lacks freigelegt. Bei den heute produzierten elektronischen Schaltkreisen sind bis zu 22 Belichtungen des Wafers zur Herausarbeitung der Strukturelemente nötig.

Die minimal erzielbare Strukturbreite wird außer durch die Güte der Optik nur noch durch die Belichtungswellenlänge bestimmt. Die Lichtquelle ist zur Zeit meist eine Quecksilberlampe bei einer Wellenlänge von 244-252 nm. Die in der laufenden Produktion erzielte Strukturbreite liegt zur Zeit bei 180 nm für leitende Elemente und 130 nm bei isolierenden Strukturen. Als Lichtquelle für die Erzeugung noch kleinerer Strukturen kann der ArF-Eximerlaser mit einer Wellenlänge von 193 nm eingesetzt werden.

Die freigelegte Oberfläche kann anschließend bearbeitet werden. Für die verschiedenen Elemente werden dabei verschiedene Bearbeitungstechniken eingesetzt.

p- und n-leitende Elemente werden durch Ionenimplantation von Bor bzw. Phosphor erzeugt. Durch Implantation von Sauerstoff lassen sich isolierende Elemente im Silicium herstellen.

Die Leiterbahnen werden heute zum überwiegenden Teil aus Aluminium gefertigt. Das Aluminium wird entweder galvanisch aufgetragen oder aus der Gasphase abgeschieden. Neuerdings wird wegen seiner höheren Leitfähigkeit bei einigen Strukturen auch Kupfer eingesetzt.

Oberflächenstrukturen werden durch Ätzen mit Säuren oder durch Plasmaätzen aus dem Wafer herausgearbeitet. In den letzten Jahren wurde das Plasmaätzen zunehmend bevorzugt. Da es jedoch nicht gelang, ein für sehr kleine Strukturen genügend homogenes Plasma herzustellen, kehrt sich diese Entwicklung jetzt wieder um.

Organische Kontaminationen können zur Zeit bis zu einer maximalen Konzentration von 10 ppb in hochreinem Wasser toleriert werden. Es existieren keine analytischen Verfahren, die organisch gebundenen Kohlenstoff in so niedrigen Konzentrationen direkt messen können. Daher ist entweder eine großvolumige Probenaufgabe mit Anreicherung der organischen Verbindungen im Analysengerät oder eine Voranreicherung der Analyten erforderlich. Die organischen Verunreinigungen in den während der Produktion verwendeten korrosiven Chemikalien und in  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden bisher nicht analysiert.

#### **4.1.2. Weitere Entwicklung der Technik**

Die Technik der Herstellung integrierter Schaltkreise hat sich seit ihrer Einführung nicht grundlegend geändert. Mittlerweile ist jedoch abzusehen, daß ihre Weiterentwicklung in den nächsten Jahren auf Grenzen stößt, die ohne schwerwiegende Änderungen im Herstellungsprozess nicht mehr zu überwinden sind<sup>1</sup>.

Das zur Zeit gravierendste Problem betrifft die Erzeugung immer kleinerer Strukturen durch die optische Lithographie. Die eingesetzten Techniken zur Auflösungsverbesserung stoßen nach heutigem Wissensstand bei einer Strukturbreite von 100 nm endgültig an ihre physikalischen Grenzen. Weiterentwicklungen könnten durch Einsatz von Röntgenstrahlung oder durch Elektronenstrahlolithographie erreicht werden.

Mit der weiteren Verringerung der Strukturbreiten entstehen jedoch auch andere Probleme. So konnte die Breitenabweichung beim Plasmaätzen trotz erheblicher Anstrengungen nicht unter den Wert von 30 nm ( $3\sigma$ ) verringert werden. Der Grund liegt in der Mikroheterogenität des Plasmas. Damit sind Leiterbahnunterbrechungen allein durch die Breitenabweichung absehbar. Abhilfe kann hier jedoch durch die Rückkehr zum Ätzen mit Säuren erfolgen. Diese Technik ermöglicht wesentlich niedrigere Breitenabweichungen.

Die weiter steigende Taktfrequenz macht weitere Maßnahmen zur Verkürzung der Signallaufzeiten und der Schaltzeiten notwendig. Problematischer als Signallaufzeit ist die

---

<sup>1</sup> The National Semiconductor Technology Roadmap, Semiconductor Industry Association, 1997.



Schaltzeit der einzelnen Transistoren. Hohe Schaltgeschwindigkeiten bei niedriger Versorgungsspannung erfordern die Verwendung von halbleitenden Materialien mit niedrigerer Schaltschwelle. Mögliche Weiterentwicklungen richten sich hier auf Germaniumtransistoren und auf Dünnschichttransistoren aus Silicium auf einer isolierenden Unterlage.

Die Ionenimplantierung zur Dotierung der halbleitenden Elemente führt zu einer statistischen Verteilung der implantierten Elemente in dem dotierten Volumen. Es sind erhebliche Anstrengungen nötig, die Dotierung noch einheitlicher zu erzeugen.

Mit der weiter sinkenden Strukturbreite werden auch die isolierenden Schichten dünner. Die bisher eingesetzten Materialien entsprechen sowohl in ihrer Dielektrizitätskonstante als auch in ihrer Einheitlichkeit und ihren Tunnelströmen nicht mehr den Anforderungen einer Technologie im Bereich  $<100\text{ }\mu\text{m}$ . Welche Materialien diese Isolatoren ersetzen können, ist zur Zeit noch völlig offen.

Für die Analytik organischer Verunreinigungen bedeutet dies, daß die Nachweisgrenzen erheblich verringert werden müssen. Bei den organischen Störstoffen wird dabei angenommen, daß bis zum Jahr 2012 die tolerierbaren Oberflächenkontaminationen auf  $\frac{1}{4}$  des heutigen Werts sinken werden. Dieser Wert wird durch eine weitere Verringerung des TOC in Reinstwasser allein nicht mehr erreichbar sein. Daher kann die Analytik nicht mehr, wie bisher, auf Messungen des Kohlenstoffgehalts in Reinstwasser beschränkt bleiben, auch die anderen Prozeßchemikalien müssen auf ihren Gehalt an organischen Spurenstoffen analysiert werden.

### 4.1.3. Auswirkungen organischer Verunreinigungen

Organische Verunreinigungen sind in den meisten Fällen in wäßrigen Medien schwer löslich. Sie neigen daher dazu, an jeder verfügbaren Oberfläche zu adsorbieren. Durch diese Adsorption entstandene organische Schichten verändern die Eigenschaften der Waferoberfläche. Dies kann zwar in manchen Fällen vorteilhaft sein. So wird zur besseren Haftung der eingesetzten Photolacke oft absichtlich eine solche Schicht durch Bedampfen des Wafers mit Lösemittel aufgetragen.

Bei anderen Prozessschritten behindert eine solche Schicht die Beschichtungsprozesse. Hierbei ist besonders die Erzeugung der Leiterbahnen zu nennen. Geschlossene Schichten verhindern den Prozess vollständig, punktuelle Anhaftungen organischer Verunreinigungen führen zur Unterbrechung oder Ablösung der Leiterbahnen.

Kohlenstoff kann außerdem in die aus der Gasphase abgeschiedenen Transistorgates eingelagert werden und ihren Tunnelstrom so weit erhöhen, daß der Transistor nicht mehr schaltet.

Der Anteil der organischen Verunreinigungen am Totalausfall von Halbleitern wurde bisher nie exakt festgestellt. Insgesamt wird der Verlust durch Totalausfall mit ca 5 -15% angegeben<sup>2</sup>, im ersten Produktionsjahr sogar mit 40 %. Da diese Bauteile bis zur Feststellung ihres Ausfalls monatelange Produktionsprozesse durchlaufen, ist der finanzielle Schaden beträchtlich. Die Industrie bemüht sich daher stark um eine weitere Reduktion der Fehlerquellen während der Produktion. Als größte Quelle von Fehlern, insbesondere durch Partikel, gilt dabei das Personal, gefolgt von den Prozess-chemikalien und der sonstigen Umgebung. Daher wird versucht, sämtliche Prozesse vollständig von der Umwelt abzukapseln. Von diesem Ziel sind die Fabriken aber noch weit entfernt. Wenn diese vollständige Abkapselung gelingt, bleiben als wichtigste Kontaminationsquellen die in der Produktion verwendeten Chemikalien.

## 4.1.4. Reinheitsansprüche bei der Halbleiterproduktion

### 4.1.4.1. Reinstwasser

Reinstwasser wird in der Halbleiterfertigung hauptsächlich zum Spülen der bearbeiteten Wafer nach jedem Fertigungsschritt verwendet. Da eine völlig reine Oberfläche für den jeweils nächsten Fertigungsschritt hergestellt werden muß, gelten für dieses Spülwasser härtere Reinheitsanforderungen als für alle anderen verwendeten Prozesschemikalien. Die folgende Tabelle enthält die Spezifikationen für Reinstwasser der IBM-Werke Mainz<sup>2</sup>.

Tabelle 1: Spezifikationen für Reinstwasser, IBM Werke Mainz.

Spezifikationen für Reinstwasser			
	Zulässig	Warnung	Betriebsstopp
Widerstand [ $M\Omega/cm$ ] @ 25°C	>18	17,8-18	<17,8
Gelöste Silikate [ppb]	<3	3-5	>5
Offline Silikate [ppb]	<3	3-5	>5
Online TOC [ppb]	<3	3-10	>10
Offline TOC [ppb]	<10	10-20	>20
Bakterien			
Lebende Bakterien [Kolonien/l]	<10	10-50	>50
SEM Bakterien [Anzahl/l]	<10	10-100	>100
Epi Bakterien [Anzahl/l]	<100	100-500	>500
SEM Partikel [Anzahl/l]			
0,1-0,2 $\mu m$	<200	200-500	>500
0,2-0,5 $\mu m$	<50	50-100	>100
>0,5 $\mu m$	<1	1-10	>10
Online Partikel [Anzahl/l]			
0,05-0,1 $\mu m$	<100	100-500	>500
0,1-0,2 $\mu m$	<50	50-200	>200
>0,2 $\mu m$	<30	30-50	>50
Ionen [ppb]			
Chlorid (Cl)	<0,05	0,05-0,1	>0,1
Sulfat ( $SO_4$ )	<0,05	0,05-0,1	>0,1
Natrium (Na)	<0,05	>0,1	>0,2
Kupfer (Cu)	<0,05	0,05-0,2	>0,2
Calcium (Ca)	<0,05	>0,1	>0,2

Dabei erfolgt bei einem maximalen TOC-Gehalt von 3  $\mu g/l$  eine Warnung. Über einem Grenzwert von 10  $\mu g/l$  Kohlenstoff in Wasser muß die Produktion eingestellt werden. Diese Reinheit ist in Wasseraufbereitungsanlagen nur durch eine Nachoxidation mit UV-Strahlung zu erreichen.

<sup>2</sup> R. Schieferstein, IBM Produktions GmbH, Werk Mainz, persönliche Mitteilung.

Als Summenparameter für den Gehalt an organischen Spurenstoffen wird meist der TOC-Wert (Total Organic Carbon) oder der DOC-Wert (Dissolved organic Carbon) bestimmt. Dazu wird im ersten Schritt die entnommene Probe angesäuert, der anorganische Kohlenstoff als  $\text{CO}_2$  ausgetrieben, und durch IR-Photometrie bestimmt. Im zweiten Schritt wird der gesamte in der Probe enthaltene Kohlenstoff katalytisch verbrannt, und wiederum  $\text{CO}_2$  bestimmt. Der TOC/DOC wird dann als Differenz der beiden Werte errechnet. Der Unterschied zwischen TOC und DOC liegt nur darin, daß die Probe vor der Ermittlung des DOC filtriert wird, um partikulär gebundenen Kohlenstoff abzutrennen. Für Reinstwasser wird immer der TOC-Gehalt angegeben.

Im Gegensatz zu den anderen Verunreinigungen lassen sich organische Spurenstoffe wegen ihrer Tendenz zur Adsorption auf Oberflächen nicht durch Spülen mit Wasser entfernen. Auch Spülschritte mit organischen Lösemitteln sind nur eingeschränkt wirksam, da diese Lösemittel selbst nicht frei von höhermolekularen organischen Verunreinigungen sind. Zur Entfernung dieser adsorbierten organischen Störstoffe wird ein Plasmaverfahren eingesetzt. Dazu werden die Wafer unter reduziertem Druck und bei einer Temperatur von 50-60°C einem Argonplasma mit einigen Prozent Wasserstoff ausgesetzt. Dieses Plasma baut über einen Zeitraum von einigen Minuten bis zu einer halben Stunde die meisten organischen Stoffe ab.

#### **4.1.4.2. Sonstige Prozeßchemikalien**

Die sonstigen Prozeßchemikalien werden ohne weitere Eingangskontrolle in der von den Herstellern für die Halbleiterindustrie angebotenen Qualität bezogen. Für die meisten Prozesse ist dies die Qualität p.A., für einige Prozesse werden auch die hochreinen Reagentien eingesetzt. Diese werden unter unterschiedlichen Handelsnamen angeboten, Beispiele sind Selectipur VLSI (Merck), oder TraceSelectUltra (Fluka). Für diese Reagentien wird zwar der Gehalt an ionischen Spurenbestandteilen angegeben, es werden jedoch keine Angaben über organische Kontaminationen gemacht.

## 4.1.5. Prozeßwasser

### 4.1.5.1. Reinstwasseranlagen, deren Konstruktion und Reinheiten

Die Verunreinigungen in Wasser lassen sich im wesentlichen 5 Gruppen zuordnen:

- gelöste anorganische Substanzen
- gelöste organische Substanzen
- Kolloide
- Partikel
- Mikroorganismen

Es gibt keine Einzelmaßnahme, die alle Verunreinigungen auf ein Maß reduziert, das den Anforderungen der Halbleiterindustrie gerecht wird. Daher werden in der Regel mehrere Verfahren zu einer Reinstwassererzeugungsanlage kombiniert. Die gängigsten Verfahren sollen im folgenden kurz erläutert werden.

#### 4.1.5.1.1. Destillation

Frisch destilliertes Wasser hat eine geringe Leitfähigkeit und eine geringe Keimzahl. Auch die Partikelbelastung ist gering. Organische Verunreinigungen werden unvollständig abgetrennt, da die flüchtigeren mit überdestilliert werden. Leitfähigkeiten von 1,5-0,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und TOC-Gehalte  $< 100 \mu\text{g}/\text{l}$  sind erreichbar. Aufgrund ihres hohen Wasser- und Energieverbrauchs werden destillative Verfahren nur noch selten eingesetzt.

#### 4.1.5.1.2. Filtration

Zur Partikelabscheidung werden Kombinationen aus Tiefenfiltern und Oberflächenfiltern eingesetzt. Durch Ultrafiltration können selbst Teilchen mit einem Molekulargewicht zwischen  $10^3$ - $10^6$  Da, je nach ihrer Struktur, abgetrennt werden. Somit werden auch Mikroorganismen mit abgetrennt. Gelöste organische Substanzen können nicht abgetrennt werden.

#### **4.1.5.1.3. Umkehrosmose**

Bei diesem Verfahren wird ein Druck, der höher ist als der osmotische Druck, über eine wasserdurchlässige Membran ausgeübt. Nun fließt Wasser von der Rohwasserseite entgegen dem üblichen osmotischen Fluß durch die Membran auf die Reinseite. Da die Flußraten durch die Membran niedrig sind, müssen sehr große Membranflächen eingesetzt werden. Anlagen nach dem Prinzip der Umkehrosmose halten nicht nur ionogene Verunreinigungen, sondern auch alle anderen oben erwähnten Verunreinigungen einschließlich organischer Substanzen, sehr effektiv zurück (Abscheideleistung > 99%). Diese Anlagen dienen oft als erste Reinigungsstufe in einer Reinstwasseranlage.

#### **4.1.5.1.4. Elektrodialyse**

Es werden zwei Membranen, eine Kationentauschermembran auf der Anodenseite und eine Anionentauschermembran auf der Kathodenseite, eingesetzt.

Das eingebrachte Rohwasser wird durch die Ionenaustauschermembranen geführt. Dabei können die Ionen die jeweiligen Membranen passieren und werden mit dem Konzentrat abgeführt. Die zur Regeneration der Ionenaustauschermembranen benötigten  $H^+$  bzw.  $OH^-$  Ionen werden elektrochemisch an Anode und Kathode erzeugt.

Die Leistungsfähigkeit solcher Geräte ist beschränkt, das Speisewasser muß, meist durch Umkehrosmose, vorbehandelt werden. Organische Kontaminationen werden nicht abgetrennt.

#### **4.1.5.1.5. Ionenaustausch**

Ionenaustauscher sind die verbreitetsten Wasseraufarbeitungsanlagen. Sie werden sowohl für die Grob- als auch für die Feinreinigung verwendet. Bei den Geräten wird zwischen Getrennbett- und Mischbettanlagen unterschieden. Bei den Mischbettanlagen sind Anionen- und Kationenaustauscherharz in einem Behälter untergebracht. Ihre Leistung ist besser als die von Getrennbettanlagen, eine Leitfähigkeit von  $0,55 \mu S/cm$  bei  $25^\circ C$  ist erreichbar.

Während Ionenaustauscheranlagen ausgezeichnete Resultate bei der Abtrennung von Ionen erzielen, entfernen sie organische Verunreinigungen und Mikroorganismen nicht zufriedenstellend. Die Oberflächen der Austauscherharze bieten Mikroorganismen ausgezeichnete Lebensbedingungen. Dadurch kann das Wasser noch zusätzlich mit ihren Stoffwechselprodukten angereichert werden. Die Ansiedlung solcher Mikroorganismen kann

selbst bei regelmäßiger Regeneration und ständiger Rezirkulation nicht völlig verhindert werden.

#### **4.1.5.1.6. Adsorption**

Sie dient meistens zur Entfernung organischer Verunreinigungen im Eluat von Ionenaustauscheranlagen. Man entfernt dadurch sowohl die organischen Komponenten des Rohwassers als auch Komponenten aus dem Austauscherharz und Stoffwechselprodukte von im Austauscher lebenden Mikroorganismen.

Adsorbermedien sind Aktivkohle und Styrol-Divinylbenzol-Kopolymerisate. Die polymeren Adsorber sind makroporös und daher besonders zur Abtrennung großer Moleküle geeignet, Aktivkohle ist sowohl makroporös als auch mikroporös und daher zur Abtrennung kleiner Moleküle besser geeignet.

#### **4.1.5.1.7. Oxidation durch ultraviolette Strahlung**

UV-Strahlung wird schon längere Zeit zur Entkeimung von Wasser eingesetzt. Als Strahler dienen Quecksilberniederdrucklampen, deren größte Energie bei 254 nm Wellenlänge abgestrahlt wird. Dies liegt nahe bei der zur Keimtötung am besten geeigneten Wellenlänge von 260 nm. In den gängigen UV-Lampen war zwar immer ein Anteil der Wellenlänge 185 nm vorhanden. Dieser wurde aber größtenteils von der Glaswand absorbiert und ging damit verloren. Erst durch den Einsatz von hochreinem Quarzglas für die UV-Lampen konnte die Energieausbeute für diesen Wellenlängenbereich optimiert werden. Durch diese Wellenlänge konnten auch organische Kontaminationen durch Photooxidation abgebaut werden. Durch die Kombination beider Wellenlängen lassen sich niedrigste TOC-Gehalte von  $< 2 \mu\text{g/l}$  erzielen.

#### **4.1.5.1.8. Reinstwassererzeugung**

Mehrere dieser Verfahren werden zu einer Reinstwasseranlage kombiniert. Ihnen wird ein bereits aufbereitetes Trinkwasser eingespeist. Die Vorbehandlung kann durch Mischbettionenaustauscher, durch Umkehrosmose oder Elektroentionisierung erfolgen. Anschließend folgt die Erzeugung von Reinstwasser durch mehrstufige Anlagen. Eine für alle Zwecke geeignete Anlage setzt sich aus folgenden Modulen zusammen:

- UV-Oxidationskammer
- Aktivkohlebehandlung
- Mischbettionenaustauscher
- Adsorberharzbehandlung
- Membranfiltration

Je nach den speziellen Anforderungen können einzelne Komponenten der Anlage weggelassen werden. Alle Teile der Anlage müssen aus hochinerten Materialien, z.B. PTFE, bestehen.

#### **4.1.5.2. Notwendigkeit einer zeit- und ortsnahen Analytik**

Reinstwassererzeugungsanlagen für die Halbleiterindustrie müssen einen Produktstrom von mehreren tausend l/h erzeugen. Dieses Wasser wird von der Waferproduktion laufend verbraucht, die Wasserqualität muß dabei ständig gewährleistet sein. Dies erfordert eine Wasserüberwachung, die in möglichst kurzer Zeit und möglichst schneller Analysenabfolge das Wasser analysiert. Daraus folgt, daß die Analysensysteme nach Möglichkeit direkt den Produktstrom analysieren sollten, wenn möglich im Produktstrom selbst. Während diese Forderung für eine Leitfähigkeitsmessung leicht mittels einer Durchflußmeßzelle zu erfüllen ist, muß für die meisten anderen Analyseverfahren dem Produktstrom ein repräsentatives Aliquot entnommen werden, das anschließend analysiert wird.



## 4.2. Extraktion aus wässrigen Medien

### 4.2.1. Einführung

Wie bereits erwähnt, ist die in der Halbleiterherstellung in den größten Mengen eingesetzte Prozesschemikalie hochreines Wasser und wird vor allem zum Spülen der Halbleiter nach jedem Produktionsschritt eingesetzt. Wegen der hohen benötigten Mengen und der Kontaminationsgefahr wird das Prozesswasser am Ort des Verbrauchs durch Aufreinigung von Trinkwasser hergestellt. Das gereinigte Wasser fließt anschließend durch Rohrleitungen direkt zum Verbraucher. Eine Veränderung der Wasserqualität muß daher schnellstmöglich registriert werden, um einen rechtzeitigen Eingriff zu ermöglichen.

Wasser ist in der Gaschromatographie ein problematisches Lösemittel. Wasser besitzt im Vergleich mit organischen Lösemitteln eine sehr hohe Verdampfungsenthalpie. Die zu seiner Verdampfung nötigen Wärmemengen sind in den in der Gaschromatographie üblichen Injektionstechniken schwer zu übertragen. Heißes Wasser greift zudem die in der Gaschromatographie verwendeten Vorsäulen und Trennsäulen hydrolytisch an. Dies führt zu schneller Zerstörung dieser Säulen. Vorsäulen wurden schon nach einer einzigen Wasserinjektion zerstört<sup>4</sup>. Aufgrund der niedrigen Konzentration der Analyten in dem zu untersuchenden Wasser ist eine Anreicherung der Analyten oder die Aufgabe großer Volumina von Wasser unumgänglich. Die direkte Aufgabe großer Volumina von Wasser ist in der Vergangenheit immer wieder untersucht worden. Schomburg et al<sup>2</sup> injizierten Kresole in 10 µl Wasser auf eine mit Tenax gepackte Säule, trennten das Wasser auf dieser Säule ab und überführten die Analyten auf eine Kapillarsäule.

Grob et al<sup>3</sup> untersuchten die Aufgabe großer Volumina von Wasser in Kapillaren. Diese Technik erfordert eine Benetzung der deaktivierten Kapillaroberfläche. Es stellte sich heraus, daß Wasser die Kapillaroberflächen nicht benetzen kann und außerdem die Desaktivierung zerstörte. Eine benetzbare und wasserresistente Desaktivierung konnte nicht gefunden werden. Durch Verdünnung des Wassers mit einem geeigneten Cosolvens<sup>4</sup> gelang es, geeignete Aufgabebedingungen herzustellen. Es konnten jedoch nur Analyten mit einer Elutionstemperatur >240°C erfaßt werden.

Eine größere Anzahl von Publikationen beschäftigt sich mit der Extraktion der Analyten in eine Adsorberpackung und der anschließenden Desorption mit Lösemitteln. Auf der

---

<sup>2</sup> G. Schomburg, E. Bastian, H. Benlau, H. Husmann, F. Weeke, M. Oreans und F. Müller, J. High Resolut. Chromatography, 7, 1984.

<sup>3</sup> K. Grob und Z. Li, J. Chromatogr., 473 (1989), 401.

<sup>4</sup> K. Grob und Z. Li, J. Chromatogr., 473 (1989), 423.

Adsorberpackung verbliebenes Wasser wird durch Trocknen im Gasstrom entfernt. Die Grundlagen dieser SPE-GC (Festphasenextraktion-Gaschromatographie) Technik wurden von Brinckman et al geschaffen<sup>5,6,7</sup>. Das Lösemittel mit den darin gelösten Analyten wird anschließend vollständig auf die Gaschromatographie überführt. Die verwendeten Methoden zur Überführung großer Lösemittelvolumina werden im folgenden Kapitel näher beschrieben. Es konnten gute Ergebnisse erzielt werden, problematisch blieb jedoch die Kontamination des Extraktionsbetts durch Störstoffe aus den vorherigen Extraktionen. Diese Technik ist so weit ausgereift, daß mittlerweile Apparaturen zur SPE-GC kommerziell angeboten werden.

Eine Variante dieser Technik extrahiert die Analyten in ein gepacktes Bett in einem temperaturprogrammierbaren Injektor (PTV). Nach der Trocknung werden die Analyten durch Temperaturerhöhung desorbiert und in die GC überführt. Brinkman et al<sup>8</sup> überführten 1 ml Wasser mit Analyten im Siedebereich zwischen 111°C und 340°C mittels eines mit dem Adsorbens Tenax TA gepackten PTV-Injektors. Das Wasser wurde bei Temperaturen zwischen 10°C und 50°C verdampft und der Injektor zur Desorption der Analyten auf 300°C beheizt. Für Analyten mit einem Siedepunkt über 180°C wurde eine quantitative Wiederfindung erreicht, aber auch Toluol (Sdp. 111°C) wurde noch zu 20% bei guter Reproduzierbarkeit wiedergefunden.

Señoráns et al<sup>9</sup> benutzten eine ähnliche Technik zur Überführung eines HPLC-Eluenten mit 25% Wasser.

Eine weitere Variante extrahiert die Analyten in die stationäre Phase einer Kapillartrennsäule<sup>10</sup>. Diese Technik ergab jedoch eine sehr langsame Extraktion mit unbefriedigender Wiederfindung der Analyten.

Grob et al<sup>11</sup> injizierten bis zu 800 µl eines Gemischs von Wasser mit einem organischen Cosolvens in eine Adsorberpackung in einem auf 300°C geheizten Injektor. Die Verdampfung des Wassers kühlt die Injektorpackung auf den druckkorrigierten Siedepunkt des Wassers ab. Die hohe Umgebungstemperatur sorgt für eine schnelle Wärmenachlieferung zum Verdampfungspunkt, das Wasser verdampft in dem Maße, wie die Verdampfungsenthalpie

<sup>5</sup> E. Noroozian, F.A. Maris, M.W.F. Nielen, R.W. Frei, G.J. de Jong und U.A.Th. Brinkman, J. High. Resolut. Chromatogr./Chromatogr. Commun., 11 (1987), 17.

<sup>6</sup> J.J. Vreuls, W.J.G.M. Cuppen, G.J. de Jong und U.A.Th. Brinkman, J. High Resolut. Chromatogr., 13 (1990), 157.

<sup>7</sup> E. Dolecka, R.G. Bunschoten, V. Engelen, D. de Jong und U.A.Th. Brinkman, J. High Resolut. Chromatogr. 13, (1990), 405.

<sup>8</sup> H.G. Mol, H.G. M. Janssen, C.A. Cramers und U.A.Th. Brinckman, J. High Resolut. Chromatogr., 16 (1993), 456.

<sup>9</sup> F.J. Señoráns, M. Herraiz und J. Tabera, J. High. Resol. Chromatogr., 18 (1995), 433.

<sup>10</sup> H.G.J. Mol, H.-G. Janssen und C.A. Cramers, Tagungsband 15. Int. Symp. On Capillary Chromatography, Riva del Garda, (1993), 382.

<sup>11</sup> K. Grob und D. Fröhlich, J. High Resolut. Chromatogr., 16 (1993), 224.

nachgeliefert werden kann. Die Dämpfe werden durch eine Leitung im oberen Teil des Injektors ins Freie abgeleitet. Diese Technik führt zu einer schnellen Verdampfung, es konnten jedoch nur Analyten mit einem Siedepunkt  $> 200^{\circ}\text{C}$  erfasst werden. Leichter siedende Analyten gingen mit dem abgeführten Wasserdampf verloren. Die Standardabweichung der Injektionsmethode lag bei ca 10%.

Die vorhandene Literatur läßt für das Prozesswasser 2 mögliche Ansatzpunkte erkennen.

- 1) Die direkte Aufgabe von Wasser in ein gaschromatographisches System ist prinzipiell möglich, wenn es gelingt, das Wasser von der Vorsäule und der Trennsäule fernzuhalten. Die Forderungen nach schneller Verdampfung und hoher Wiederfindung widersprechen einander jedoch. Ein möglicher Ausweg liegt in der räumlichen Trennung von Verdampfung und Anreicherung. Die Verdampfung kann dann bei hoher Temperatur schnell verlaufen, während die Anreicherung in einer anderen Kammer auf niedrigem Temperaturniveau stattfindet. Die weitere Argumentation und die Ausführung des Aufgabesystems finden sich in Kapitel 5.2.1..
- 2) Die SPE-GC-Kopplung erlaubt die vollständige Abtrennung des Wassers bei hoher Anreicherung und guter Wiederfindung der Analyten. Die fest eingebauten und immer wieder verwendeten Adsorberbetten führen jedoch zu Verschleppung von Analyten von einem Analysenlauf zum nächsten. Der langsamste Analysenschritt ist bei dieser Technik das Trocknen der Adsorberpackung. Beide Probleme lassen sich durch die Verwendung von Einmalkartuschen zur Anreicherung vermeiden.

Beide Techniken setzen voraus, daß wesentlich höhere Volumina in die Gaschromatographie überführt werden, als dies sonst üblich ist. Im folgenden Kapitel sollen die für die Aufgabe großer Probevolumina bekannten Methoden erläutert werden.

### 4.2.2. Aufgabe großer Probevolumina

Die üblicherweise zur Probenaufgabe in der Gaschromatographie eingesetzten Injektoren erlauben nur Aufgabevolumina bis zu etwa 5  $\mu\text{l}$ . Die Nachweisgrenzen gaschromatographischer Detektoren erlauben bei diesen Probevolumina die Analyse von einigen ppb bis ppm der Analyten in der Probe. Stärker verdünnte Proben müssen vor der Injektion angereichert werden.

Externe Anreicherungsverfahren wie offene Verdampfung oder Destillation sind bewährte Verfahren. Sie haben jedoch auch Nachteile. Sie sind arbeitsaufwendig und anfällig gegen Verlust und Kontamination. Zudem sind sie nur schwer in eine automatisierte Analytik einzubinden. Es gibt jedoch Verfahren, bei denen die Anreicherung der Proben im Gaschromatographen durch Eliminierung des Lösemittels möglich ist. Ein großes Probevolumen wird aufgegeben und der Großteil des Lösemittels mit verschiedenen Verfahren unter Zurückhaltung der Analyten ausgeschleust. Diese Verfahren zur Aufgabe großer Probevolumina sind automatisierbar.

#### 4.2.2.1. On-Column-Aufgabe

Diese Technik wurde erstmals von Cortes et al.<sup>12</sup> beschrieben. Hierfür wird ein konventioneller On-column-Injektor mit unbeschichteten, deaktivierten Vorsäulen in Längen von 20 bis 50 Metern ausgestattet. Die Probe wird mit einer Spritze langsam - das heißt, mit einer Geschwindigkeit, die die Säule nicht flutet - in die Vorsäule injiziert. Die Ofentemperatur liegt wie bei der herkömmlichen On-column-Injektion unterhalb der Siedetemperatur des Lösemittels. Nachdem das Lösemittel verdampft ist, beginnt das Temperaturprogramm.

Das Lösemittel bleibt in einer dünnen Schicht an der Wand der Kapillare zurück und verdampft von der Injektorseite her in den Trägergasstrom. Flüchtige Substanzen können zwar mitverdampfen, werden jedoch in dem Lösemittelfilm, der eine starke Retentionskraft besitzt, wieder gelöst. Erst mit dem letzten verdampfenden Lösemittel werden diese als scharfe Aufgabebande freigesetzt. Schwerflüchtige Analyten bleiben an der Wand zurück und werden im Laufe des Temperaturprogramms verdampft. Wenn sie die analytische Säule erreichen, werden sie durch die stationäre Phase fokussiert.

---

<sup>12</sup> H.J. Cortes, C.D. Pfeiffer und B.E. Richter, J. High Resolut. Chromatogr., Chromatogr. Commun., 8 (1995), 469.

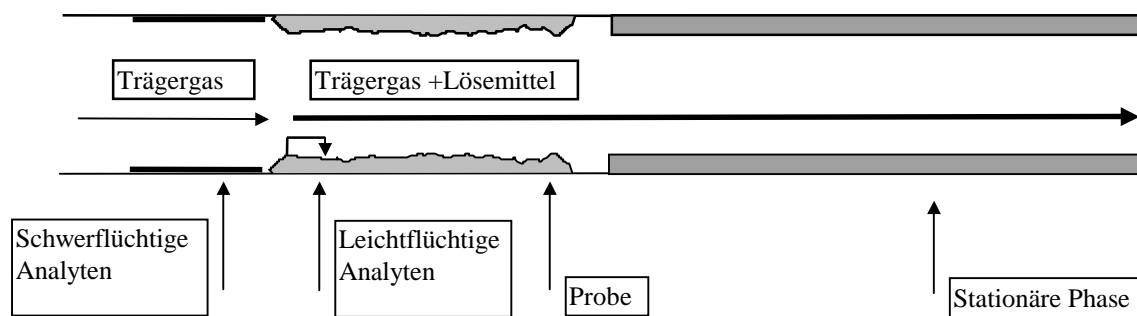


Abbildung 1: Verdampfung im On-column-Interface.

Abhängig vom Innendurchmesser und der Strömungsgeschwindigkeit des Trärgases kann eine desaktivierte Vorsäule 3 µl...7 µl Lösung pro Meter aufnehmen. Das heißt, daß bei Vorsäulen bis 50 Metern Länge Proben bis zu einem Gesamtvolumen von etwa 350 µl injiziert werden können. Voraussetzung ist, daß die Vorsäule von dem Lösemittel benetzt wird, da sich sonst Lösemitteltröpfchen an der Wand bilden und als Flüssigkeit die stationäre Phase der Trennsäule erreichen.

Die Verdampfungszeiten sind bei dieser Methode lang, sie können 15 Minuten übersteigen. Wesentlich verkürzt werden sie durch die Einführung eines sogenannten "Early Vapor Exit", einem zusätzlichen Dampfausgang zwischen Vorsäule und analytischer Säule. Dieser bleibt während der Verdampfungszeit offen und entfernt die Lösemitteldämpfe aus dem System. Durch den verringerten Flußwiderstand steigt die Strömungsgeschwindigkeit des Trärgases und damit auch die Verdampfungsgeschwindigkeit. Kurz vor dem Ende der Verdampfung wird der Ausgang geschlossen und das Temperaturprogramm gestartet.

Diese Methode ist einfach im Aufbau und erfordert, sofern ein On-column-Injektor bereits vorhanden ist, keine weiteren Instrumente. Es ist möglich, damit auch sehr leichtflüchtige Analyten zu erfassen. Sehr verdünnte Proben können wegen der begrenzten Aufgabemenge nicht analysiert werden. Diese Aufgabetechnik ist sehr anfällig gegen Verschmutzung der Vorsäule durch nichtflüchtige Verunreinigungen. Daher hat sich diese Methode nicht durchsetzen können.

#### 4.2.2.2. Das „Loop-type-Interface“

Das Loop-type-Interface<sup>13</sup> ist das am häufigsten verwendete Interface für die Aufgabe großer Probenvolumina. Da die Verdampfungsraten hoch sind - bis zu 400 µl/min werden erreicht - können mit ihm sehr große Probenmengen aufgegeben werden. Bis zu 20 ml Probevolumen wurden ohne Probleme überführt.

Bei dieser Methode wird die Probe nicht direkt injiziert, sondern in eine Probeschleife injiziert und in den Trägergasstrom überführt.

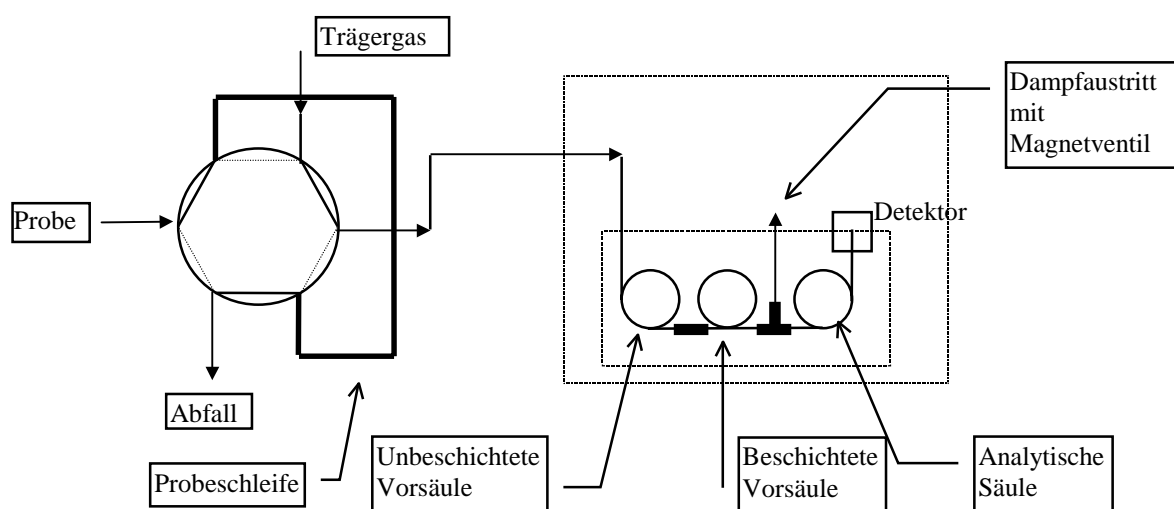


Abbildung 2: Loop-type-Interface in Stellung „warten“

Die Kapillare wird direkt durch die Wand des GC-Ofens geführt. Der Ofen ist auf eine Temperatur über dem Lösemittelsiedepunkt eingestellt. Das eigentliche Interface besteht aus zwei Vorsäulen, einer deaktivierten, unbeschichteten Vorsäule und einer beschichteten Vorsäule. Zwischen der Vorsäulenkombination und der analytischen Säule befindet sich ein mit einem Magnetventil schaltbarer Dampfaustritt. Der Dampfaustritt ist nicht unbedingt erforderlich, beschleunigt aber die Verdampfung erheblich. Wenn ohne Dampfaustritt gearbeitet wird, erübrigt sich auch die beschichtete Vorsäule.

<sup>13</sup> F. Munari und K. Grob, J. Chromatogr. Sci., 28, (1990), 61.

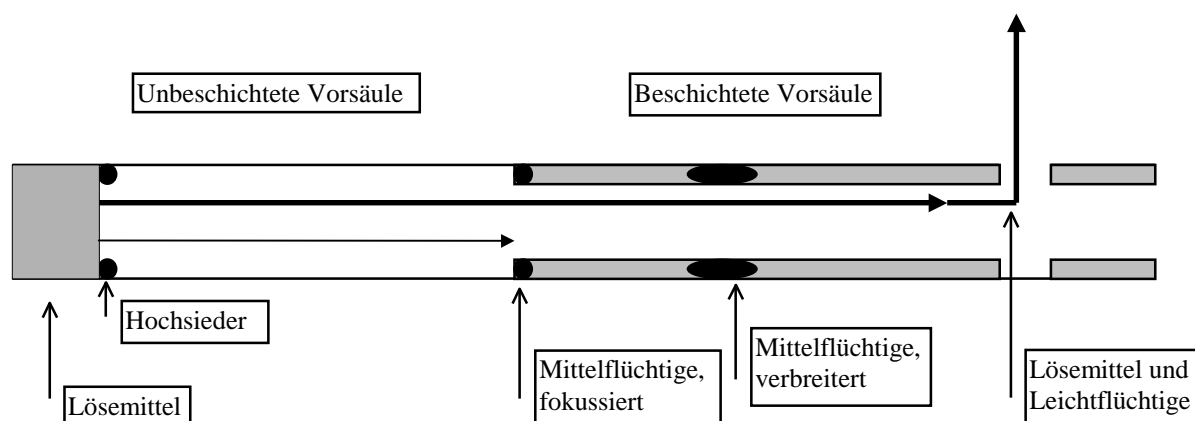


Abbildung 3: Verdampfungsverhalten des Loop-type-Interface.

Bei der Aufgabe tritt die Probe als Pfropfen durch die Kapillare in den Ofen ein. Durch die hohe Temperatur beginnt das Lösemittel von der Front her zu verdampfen. Wenn der dadurch aufgebaute Druck dem des Trägergases entspricht, stoppt der Lösemittelpfropfen. Das verdampfte Lösemittel entweicht größtenteils durch den geöffneten Dampfaustritt, ein erheblich kleinerer Anteil gelangt auf die analytische Säule. Wenn die Verdampfung beendet ist, wird der Dampfaustritt geschlossen und das Temperaturprogramm gestartet.

Da bei dieser Technik das Lösemittel von der Vorderseite her verdampft, fehlen fokussierende Lösemittelleffekte. Leichtflüchtige Substanzen verdampfen mit dem Lösemittel und gehen verloren. Mittelflüchtige Substanzen können in der beschichteten Vorsäule fokussiert werden, sofern sie während der Verdampfung keine merkliche Wanderungsgeschwindigkeit auf der stationären Phase haben. Ansonsten können sie ebenfalls verloren gehen oder erscheinen als verbreiteter Peak. Verloren gehen bei dieser Technik Substanzen bis zu einem Siedepunkt von ca. 130 °C über dem Lösemittelsiedepunkt. Schwerflüchtige Analyten werden an der Verdampfungsstelle an der Kapillarwand deponiert und im Laufe des Temperaturprogramms freigesetzt.

Wenn kein Dampfausgang eingesetzt wird, entstehen auch keine Verluste leichtflüchtiger Substanzen. Die Peaks früheluerender Substanzen erscheinen jedoch verbreitert.

#### 4.2.2.3. Temperaturprogrammierbarer Injektor (PTV)

Der temperaturprogrammierbare Injektor, auch PTV (engl. Programmable Temperature Vaporiser) genannt, wurde 1979 als Aufgabesystem für große Probenmengen erstmals vorgestellt<sup>14,15</sup>. Er ist einem herkömmlichen Split/Splitlos-Injektor ähnlich, besitzt jedoch meist ein geringeres Innenvolumen. Der Hauptunterschied zu dem Split/Splitlos-Injektor besteht darin, daß die Probe in den kalten Injektor gegeben wird. Anschließend wird der PTV zur Überführung der Probe auf die Säule sehr schnell aufgeheizt. Das Lösemittel kann dabei auf verschiedene Weise eliminiert werden.

##### 4.2.2.3.1. Lösemittelausblendung

Diese Methode ist die älteste<sup>15,16</sup> und die am häufigsten eingesetzte Methode zur Aufgabe großer Probemengen mit dem PTV.

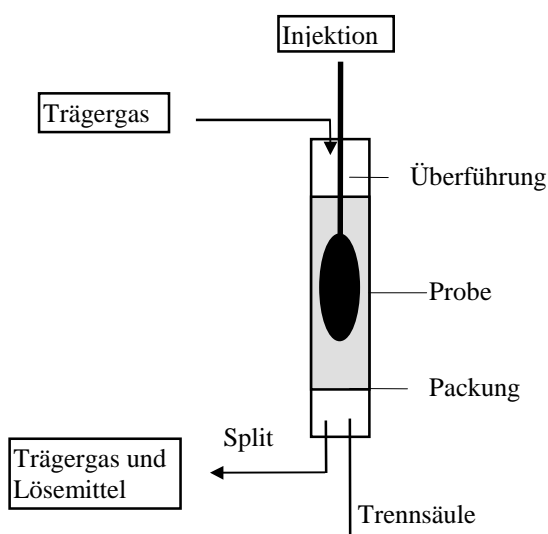


Abbildung 4: PTV-Solvent-Split Injektion

Die Vorsäule des Injektors wird mit Quarzwolle oder mit Adsorbentien gepackt. Bei geöffnetem Splitausgang und einem Splitstrom von etwa 600 ml/min. wird die Probe in die Packung injiziert. Der Split bleibt offen, bis der Großteil des Lösemittels verdampft ist. Dann wird der Ausgang geschlossen und der Injektor zur Überführung der Analyten auf die Trennsäule aufgeheizt.

<sup>14</sup> W. Vogt, K. Jacob, H.W. Obwexer, J. Chrom. 174, 1979, S. 437

<sup>15</sup> W. Vogt, K. Jacob, A-B. Ohnesorge, H.W. Obwexer, J. Chrom. 186, 1979, S. 197



In den Injektor kann maximal nur so viel aufgegeben werden, wie die Packung sicher zurückhalten kann. Die Menge ist abhängig vom Innenvolumen des Injektors und liegt, je nach Bauart, zwischen 20 µl und 200 µl. Größere Mengen müssen langsam, d.h. in dem Maße, wie die Flüssigkeit durch Verdampfen aus dem Injektor entfernt wird, aufgegeben werden.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit im Injektor ist hoch, sie kann je nach Trägergasfluß bis etwa 500 µl/min (für Hexan) erreichen.

Quantitative Wiederfindung kann für Analyten ab Tridecan erreicht werden, die Wiederfindung für leichter flüchtige Substanzen kann erhöht werden, indem der Injektor statt mit Glaswolle mit festen Adsorbentien gepackt wird. Dadurch wird allerdings die Retentionskraft im Injektor so erhöht, daß Hochsieder eventuell nicht mehr in akzeptabler Zeit desorbiert werden können.

#### **4.2.2.3.2. Splitlose Injektion**

Bei der splitlosen Injektion mit dem PTV muß die gesamte Lösemittelmenge über die Säule verdampfen. Da der Trägergasfluß hierbei erheblich geringer ist als bei der „Solvent Split“ Injektion, ist die Verdampfungszeit für gleiche Probenvolumina entsprechend höher. Der Vorteil dieser Aufgabetechnik besteht darin, daß auch Analyten mit einem Siedepunkt knapp über dem Lösemittelsiedepunkt genauso wie Hochsieder quantitativ erfaßt werden können.

#### **4.2.2.3.3. PTV „Vapour Overflow“**

Bei dieser Technik<sup>16</sup> wird die Probe in eine Absorberpackung in einem heißen Injektor injiziert. Die Splitleitung und die Trägergasleitung sind verschlossen. An der Injektionsstelle wird die Packung durch das verdampfende Lösemittel auf den Lösemittelsiedepunkt gekühlt. Die Lösemitteldämpfe werden durch eine Leitung im oberen Teil des Injektors abgeleitet. Nachdem die Verdampfung abgeschlossen ist, wird die Dampfleitung verschlossen und die Trägergasleitung geöffnet. Dadurch wird die im Injektor verbliebene Probe auf die Trennsäule überführt.

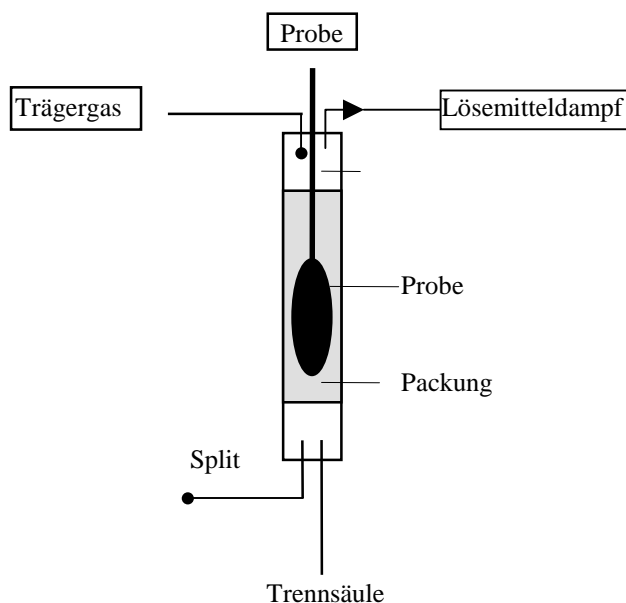


Abbildung 5: PTV „Vapour Overflow“

Diese Technik ermöglicht sehr hohe Verdampfungsraten. Analyten mit einer Elutionstemperatur  $>150^{\circ}\text{C}$  über dem Lösemittelsiedepunkt gehen mit dem Lösemitteldampf zumindest teilweise verloren.

Der PTV toleriert gleichermaßen große und kleine Probenvolumina. Im Gegensatz zu den Kapillarmethoden ist der PTV prinzipiell wasserträglich. Da die Injektorpackung schnell ausgewechselt werden kann, ist der PTV wenig verschmutzungsanfällig. Sein größter Vorteil ist die große Flexibilität. Ohne Änderungen im Aufbau läßt er durch veränderte Programmierung verschiedene Aufgabemodi zu.

Der Nachteil des PTV liegt in der komplizierten Bedienung. Für einen effizienten Einsatz sind die Parameter Aufgabetemperatur, Injektionsgeschwindigkeit, Splitstrom und Splitzeit zu optimieren.

<sup>16</sup> K. Grob, S. Brem und D. Fröhlich, J. High Resolut. Chromatogr., 15 (1992), 659.

### 4.2.3. Festphasenextraktion

Die Festphasenextraktion (SPE = Solid Phase Extraktion) ist eine Methode zur Anreicherung und Matrixabtrennung aus flüssigen Proben. Sie basiert auf der Verteilung oder Adsorption der Analyten in eine feste Phase. Die Festphase ist in eine Kartusche, meist in Form eines Spritzenkörpers zwischen zwei Fritten gepackt. Die Probe und die verschiedenen Spüllösungen werden durch ein angelegtes Vakuum durch die Kartusche gesaugt.

Die Analyten werden dabei in einer schmalen Zone auf der Festphase angereichert. Nach einem Waschschrift, um auf der Festphase verbliebene Matrixkomponenten zu entfernen, erfolgt die selektive Elution der Analyten mit einem kleinen Volumen eines geeigneten Lösemittels.

Die Extraktion organischer Analyten aus wäßriger Probenmatrix erfordert unpolare Festphasen. Als solche kommen in Frage: Alkylmodifizierte Silicagele, Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate und graphitierte Ruße. Die alkylmodifizierten Silicagele werden am häufigsten eingesetzt. Ihre pH-Stabilität ist jedoch begrenzt, sie sind nur in einem Bereich von pH 1 - pH 12 beständig. Sie können daher nicht für starke Säuren und Basen eingesetzt werden.

Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate sind gegen Säuren und Basen beständiger. Sie extrahieren jedoch bevorzugt polare Analyten. In den zu untersuchenden Substanzen wurden bei ersten Experimenten jedoch vor allem unpolare bis mäßig polare Analyten gefunden. Somit kann auch dieses Material für die gestellte Aufgabe nicht eingesetzt werden.

Graphitierte Ruße werden erst seit kurzem auch für die SPE eingesetzt. Als stationäre Phase für gaschromatographische Säulen sind sie schon lange bekannt. Sie sind gegen Säuren und Alkalien absolut beständig und extrahieren polare und unpolare Analyten gleichermaßen. Für die gestellte Aufgabe sind sie somit die geeignetsten Extraktionsphasen.

Die Vorteile der SPE gegenüber der Flüssigextraktion liegen in den kurzen Extraktionszeiten und dem geringen Lösemittelverbrauch der SPE. Die große Auswahl an Festphasen ermöglicht eine erheblich selektivere Abtrennung der Analyten, als dies in der LLE möglich ist. Darüber hinaus werden die Analyten stärker angereichert. Weiter besteht bei der SPE nicht die Gefahr der Emulsionsbildung. Nachteile der SPE sind vor allem die hohen Kosten für die Einwegkartuschen und der hohe apparative Aufwand.

## 4.2.4. Festphasenmikroextraktion (SPME)

### 4.2.4.1 Grundlagen

Die Festphasenmikroextraktion, im folgenden kurz SPME (Solid Phase Mikroextraction) genannt, ist eine verhältnismäßig neue Methode zur Extraktion von Analyten im Mikromaßstab. Sie wurde 1990 zum ersten Mal beschrieben<sup>17</sup>, und hat seit der Einführung einer kommerziell erhältlichen SPME-Ausrüstung im Jahr 1993 eine beträchtliche Verbreitung erreicht. Ihre größten Vorteile sind die einfache Handhabung und die völlige Freiheit von Lösemittel.

Die SPME basiert auf der Miniaturisierung der Extraktionsphase. Die Extraktionsphase wird dabei in einer dünnen Schicht auf eine Quarzfaser mit einem Durchmesser von 100 µm als Trägermaterial aufgetragen. Bei Schichtdicken zwischen 7 µm und 100 µm und einer Faserlänge von 10 mm resultieren Phasenvolumina zwischen 0,0235 µl bis 0,63 µl. Um diese beschichteten Fasern handhaben zu können, werden sie in eine Vorrichtung eingebaut, die Ähnlichkeit mit einer Spritze hat.

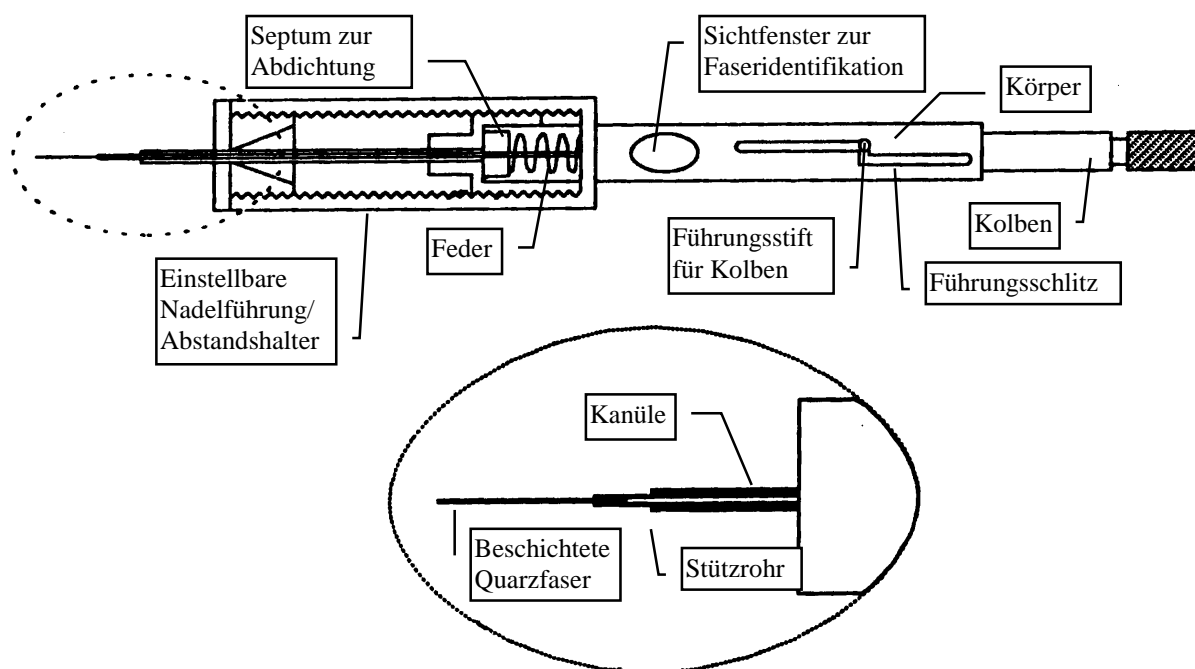


Abbildung 5: Konstruktion einer kommerziell erhältlichen SPME-Vorrichtung (Supelco).

<sup>17</sup> C.L. Arthur, J. Pawliszyn, Anal. Chem. 1990, 62, 2145

Zur Durchführung einer Extraktion wird die Nadel durch das Septum des Probengefäßes gestochen und die Faser durch Herunterdrücken des Kolbens in die Probe eingetaucht. Die Analyten werden nun in die Beschichtung der Faser extrahiert. Nach Abschluß der Extraktion wird die Faser in die Nadel zurückgezogen, der Faserhalter wird zum Gaschromatographen überführt und die Faser im heißen Injektor thermodesorbiert.

Die Extraktion kann direkt in der flüssigen Probe oder, bei flüchtigen Analyten, in dem Dampfraum über der Probe stattfinden. Da die in dieser Arbeit untersuchten Analyten schwerflüchtig sind, wird im folgenden nur auf die Direktextraktion aus der flüssigen Probe eingegangen.

Eine wichtige Limitierung der SPME liegt in dem kleinen Volumen der Extraktionsphase. Um für eine Analyse ausreichende Analytmengen zu extrahieren, müssen wegen des ungünstigen Phasenverhältnisses hohe Verteilungskoeffizienten des Analyten zwischen Probe und Faser vorliegen. Bei dem Volumen einer 100 µm Beschichtung auf der Faser und einem Probenvolumen von einem Milliliter ist eine Gleichverteilung bei einem Verteilungskoeffizienten von  $\approx 1500$  zu erwarten.

#### 4.2.4.2 Extraktionsphasen, Eigenschaften und Limitierungen

Kommerziell werden für die SPME nur wenige Extraktionsphasen angeboten. Am häufigsten eingesetzt werden die Polydimethylsiloxane, die in den Schichtdicken 7, 30 und 100 µm erhältlich sind. Sie dienen als Extraktionsphase für unpolare Analyten aus wässrigen Lösungen. Dabei wird die 7 µm-Phase vor allem für die Extraktion schwerflüchtiger Analyten, die 100 µm-Phase zur Extraktion leichtflüchtiger Analyten aus Wasser oder dem Dampfraum über dem Wasser eingesetzt. Die 30 µm-Phase liegt in ihren Eigenschaften zwischen den vorgenannten. Diese Silikone zeigen eine ausgezeichnete Temperaturbeständigkeit, sie können in schwach basischen und mäßig sauren Medien (pH 2-10) eingesetzt werden.

Für die Extraktion polarer Analyten aus polaren Lösemitteln kann eine Polyacrylatphase mit 85 µm Schichtdicke eingesetzt werden.

Alle bis jetzt erwähnten Phasen extrahieren nach einem reinen Verteilungsmechanismus. Daneben wird eine Reihe von Phasen angeboten, die nach einem kombinierten Verteilungs/Adsorptions-Mechanismus extrahieren. Dabei werden partikuläre Adsorptionsphasen mit hochviskosen, flüssigen Verteilungsphasen kombiniert. Die Verteilungsphase

dient dabei auch als Bindemittel für die Adsorptionsphase. Als Verteilungsphasen werden Polydimethylsiloxan und Polyethylenglycol eingesetzt, als Adsorptionsphasen Styrol/Divinylbenzolcopolymerisate und Kohlenstoffmolekularsiebe. Diese Phasen sind vor allem für die Extraktion leichtflüchtiger und gasförmiger Analyten geeignet. Sie können sowohl polare als auch unpolare Analyten extrahieren.

All diesen Phasen ist jedoch gemeinsam, daß sie gegen Säuren und Alkalien nur eingeschränkt beständig sind. Dadurch sind sie für die Aufgabenstellung dieser Arbeit nicht verwendbar. Eine Verdünnung oder Neutralisierung der Proben kommt nicht in Frage, da hierdurch ein Ausmaß von Kontamination entsteht, das den Analytgehalt der Probe weit übersteigt.

Aus diesem Grund wurden im Laufe dieser Arbeit gegen die Probenmatrix beständige SPME-Phasen auf der Basis reinen Kohlenstoffs entwickelt und angewendet. Die Herstellung und Verwendung dieser Phasen wird in Kapitel 5.3.4. beschrieben.

Die Grundlagen der SPME-Technik werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

#### 4.2.4.3 Multiphasengleichgewichte in der SPME

Aufgrund der geringen Volumina der Extraktionsphasen in der SPME ist die erschöpfende Extraktion einer Probe mit einem einzigen Extraktionsschritt praktisch unmöglich. Die SPME führt also zu der Einstellung einer Gleichgewichtsverteilung zwischen SPME-Phase und Matrix. Da in dieser Arbeit nur das Verfahren der Direktextraktion eingesetzt wurde, wird im folgenden nur das 2-Phasen-System Matrix/Extraktionsphase behandelt. Die Angaben beziehen sich auf eine Extraktionsfaser mit einer Verteilungsphase. Adsorptionsphasen können vollständig analog behandelt werden, da ihre Oberfläche direkt proportional zu ihrem Phasenvolumen ist, wenn man eine konstante Oberfläche/Volumeneinheit voraussetzt<sup>18</sup>. Dies kann für die verwendeten Adsorptionsphasen angenommen werden<sup>19</sup>.

---

<sup>18</sup> J. Pawliszyn, Solid Phase Microextraction, 1997 New York, Wiley-VCH

<sup>19</sup> Supelco Produktinformation zu Carboxen B

#### 4.2.4.3.1. Fall 1: Unbegrenztes Probevolumen

In diesem Fall ist das Probevolumen, und damit die Substanzmenge des Analyten, so groß, daß durch die Extraktion die Analytmenge in der Probe nicht meßbar verändert wird. Die Konzentration des Analyten in der Probe wird somit durch die Extraktion nicht verändert. Die Gleichgewichtskonstante zwischen einer SPME-Faser und der Probe ist definiert als:

$$(1) \quad n_f = KV_f C_0$$

Mit:

$n_f$  = Stoffmenge des Analyten in der SPME-Phase

$K$  = Verteilungskoeffizient

$V_f$  = Volumen der SPME-Phase

$C_0$  = Anfangskonzentration des Analyten in der Probe

Gleichgewichtskonstanten für die Verteilung zwischen SPME-Phasen und Wasser sind noch nicht in Tabellenform veröffentlicht, man kann jedoch in guter Näherung die Verteilungskoeffizienten des Systems Octanol/Wasser verwenden.

Der Fall des unbegrenzten Probevolumens ist in der Praxis der SPME eher selten. Die Verteilungskoeffizienten liegen für die Anwendung der SPME zwischen  $10^2$  und  $10^6$ . Läßt man eine Abreicherung von 1% noch als nicht abgereichert zu, so ergeben sich daraus Probevolumina zwischen 100 µl und 1 l. Da bei den untersuchten Analyten Verteilungskoeffizienten von  $10^5$ - $10^6$  erwartet werden, müßte das Probenvolumen also zwischen 100 und 1000 ml liegen. Ein solches Volumen läßt sich durchaus noch handhaben, doch verliert die SPME dadurch ihren Charakter als Mikromethode. Aus diesen Gründen wird ein kleineres Probevolumen gewählt und eine merkliche Abreicherung des Analyten in der Probe während der Extraktion in Kauf genommen.

#### 4.2.4.3.2. Fall 2: Begrenztes Probevolumen

In diesem Fall kann nicht mehr von einer konstanten Konzentration des Analyten in der Probe ausgegangen werden. Die extrahierte Analytmenge ist<sup>19</sup>:

$$(2) \quad n_f = C_0 \frac{KV_f V_p}{KV_f + V_p}$$

$n_f$  = extrahierte Analytmenge

$C_0$  = Analytkonzentration in der Probe vor der Extraktion

$V_f/V_p$  Volumen von SPME-Phase/Probe

$K$  = Verteilungskoeffizient

Unter den experimentellen Bedingungen findet die Extraktion in einem konstanten Probenvolumen statt. Das Volumen der SPME-Phase ist ebenfalls konstant, ebenso der Verteilungskoeffizient.

Somit ist auch unter der Bedingung des begrenzten Probevolumens die direkte Proportionalität zwischen Analytkonzentration in der Probe und extrahierter Analytmenge im Gleichgewicht gegeben.

#### 4.2.4.3.3. Experimentelle Einflüsse auf das Verteilungsgleichgewicht

Neben den Volumina von Probe und SPME-Phase haben auch noch andere Parameter Einfluß auf die Lage des Verteilungsgleichgewichts. Sie können modifiziert werden, um die Extraktionsausbeute zu optimieren oder variierende Umwelteinflüsse rechnerisch zu korrigieren. So können beispielsweise unterschiedliche Temperaturen beträchtliche Auswirkungen auf die Extraktionsausbeuten haben. Kann man diesen Einfluß quantifizieren, so ist es möglich, ihn rechnerisch zu korrigieren.

Die wichtigsten Einflußgrößen auf  $K_{fp}$  sind die Temperatur, der Salzgehalt der Probe, der pH-Wert, und die Anwesenheit organischer Lösemittel. Für die vorliegende Arbeit war nur der Einfluß organischer Lösemittel von Bedeutung.

Die Präsenz eines organischen Lösemittels in der wäßrigen Probe verändert den Verteilungskoeffizienten nach<sup>19</sup>:



$$(3) \quad K_{fp} = 2,303 K_{fw} \exp\left(\frac{P_1 - P_2}{2}\right)$$

Dabei ist:

$K_{fw}$  = Verteilungskoeffizient in Abwesenheit organischer Lösemittel

$P_1 = 10,2$  = Polaritätsparameter für reines Wasser

$P_2 = cP_s + (1-c)P_1$  = Polaritätsparameter für die Mischung von Probe und organischem Lösemittel

$c$  = Konzentration des Lösemittels in der Probe

$P_s$  = Polaritätsparameter für das reine Lösemittel

Die Gleichung (3) zeigt, daß eine Lösemittelkonzentration von mindestens 1% vorliegen muß, um den Verteilungskoeffizienten nennenswert zu verändern. Im allgemeinen sinken die Extraktionsausbeuten mit steigendem Lösemittelgehalt in der Probe.

Der Zusatz organischer Lösemittel kann sich jedoch auch positiv auf die Extraktionsausbeute auswirken. Dies ist der Fall, wenn Teile des Analyten auf in der Probe vorliegenden Feststoffen adsorbieren<sup>20</sup>. Solche adsorptiven Feststoffe können sowohl Partikel in der Probe als auch die Gefäßwand selbst sein. Ein im Überschuß vorhandener organischer Modifier kann die Analyten von diesen Oberflächen verdrängen und somit der Extraktion zugänglich machen. Da die Analyten üblicherweise in Konzentrationen weit unterhalb 1% vorliegen, kann ein organischer Modifier von <1% bereits adsorptive Oberflächen absättigen, ohne bereits einen negativen Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten auszuüben.

---

<sup>20</sup> B. Kolb, L.S. Ettre, Static Headspace Gas Chromatography - Theory and Practice, 1997, New York, Wiley-VCH

#### 4.2.4.4 Extraktionskinetik

Die Dauer der Gleichgewichtseinstellung zwischen SPME-Phase und Probe ist primär abhängig vom Diffusionskoeffizienten des Analyten in der Probe und in der SPME-Phase. Dieser ist wieder temperaturabhängig. Weitere Einflußfaktoren sind die Durchmischung der Probe und die Dicke der SPME-Phase.

Die grundlegenden Massentransportgleichungen konnten für 3 Fälle<sup>19,21</sup> gelöst werden. Diese Fälle waren ein perfekt durchmisches System, die Extraktion aus einer nicht durchmischten Probe und das perfekt durchmischte System mit Diffusionsgrenzschicht.

Diese Lösungen liefern aber keinen direkt analytisch verwertbaren Ausdruck für die Beziehung zwischen der extrahierten Analytmenge und der Anfangskonzentration in der Probe. Diese Modelle basieren entweder auf unrealistischen Randbedingungen (vollständige Durchmischung), oder sie konnten nur numerisch gelöst werden.

Ein recht einfaches Modell für den Extraktionsverlauf wurde von Jiu Ai entwickelt<sup>22</sup>. Danach ist die zum Zeitpunkt **t** extrahierte Analytmenge:

$$n = n_0 [1 - \exp(-at)]$$

Mit:  $n$  = Extrahierte Analytmenge zum Zeitpunkt  $t$   
 $n_0$  = Extrahierte Analytmenge im Gleichgewicht  
 $a$  = Massentransportkonstante  
 $t$  = Extraktionszeit

Der in Gleichung (4) definierte Parameter **a** ist ein Maß dafür, wie schnell das Extraktionsgleichgewicht sich einstellen kann. Er ist bestimmt durch die Massentransportkoeffizienten, die Gleichgewichtskonstante und die Abmessungen von Probe und SPME-Phase. Für ein gegebenes System mit konstanter Durchmischung ist **a** eine Konstante. Damit ist eine direkte Proportionalität zwischen **n** und **C<sub>0</sub>** für den Fall einer unvollständigen, aber zeitlich konstanten Extraktion hergestellt. Jiu Ai überprüfte diese Theorie in Experimenten mit direkter Extraktion und Headspace-Extraktion. Das Modell zeigte bei der direkten Extraktion hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment. Gleich gute Ergebnisse konnten bei

---

<sup>21</sup> D. Louch, S. Mothlag, J. Pawliszyn, Anal. Chem. 64, 1992, 1187

der Headspace-SPME nur erzielt werden, wenn der Dampfraum von der flüssigen Probe abgetrennt und erst dann extrahiert wurde. Es wurde postuliert, daß diese Fehler dadurch verursacht werden, daß im Falle der Headspace-SPME ein Dreiphasensystem (Probe, Dampfraum, SPME-Phase), statt eines Zweiphasensystems (Probe, SPME-Phase) bei der direkten Extraktion vorliegt. In einer späteren Veröffentlichung<sup>23</sup> konnte dieses Postulat bestätigt werden und ein mathematisches Modell für den Fall eines Dreiphasensystems vorgelegt werden. Da in dieser Arbeit aufgrund der niedrigen Flüchtigkeit der meisten Analyten ausschließlich die direkte SPME eingesetzt wurde, wird auf eine weitere Diskussion verzichtet.

---

<sup>22</sup> Jiu Ai, Anal. Chem. 1997, 69, S. 1230

<sup>23</sup> Jiu Ai, Anal. Chem. 69, 1997, S. 3260

#### 4.2.4.5. Desorptionsverlauf in der SPME

Nach der Extraktion wird die SPME-Einheit zum Gaschromatographen überführt und im heißen Injektor thermisch desorbiert. Der Analyt diffundiert aus der SPME-Phase in einen Gasstrom. Dieser Prozeß ist das Gegenteil einer Extraktion aus einer perfekt gerührten Probe unendlichen Volumens. Zusätzlich ist die Konzentration des Analyten in der Gasphase ständig 0. Um eine schnelle und vollständige Desorption zu erzielen, müssen mehrere Randbedingungen eingehalten werden:

- Das Gleichgewicht sollte möglichst vollständig auf der Seite der Gasphase liegen
  - Diese Bedingung setzt hohe Desorptionstemperaturen voraus
- Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases im Injektor sollte möglichst hoch sein, um einen schnellen Abtransport der desorbierten Analyten zu ermöglichen
  - Dies setzt möglichst enge Querschnitte des Injektors voraus

Unter diesen Voraussetzungen ist die Desorption nach einer Zeit<sup>19</sup> von  $t_{95\%} = (b-a)^2/2D_f$  beendet. Verteilungskoeffizient und Diffusionskoeffizient liegen anders als bei der Extraktion, da die Temperatur weit höher liegt.

Nach dieser Formel ist die Desorptionsgeschwindigkeit unabhängig vom Verteilungskoeffizienten und von der Analytmenge in der SPME-Phase. Für kleine Moleküle kann bei einer Injektortemperatur von 200°C eine Desorptionszeit von  $t_{95\%} < 1$  Sekunde von einer 100 µm Methylsilikonphase errechnet werden. In der Praxis sind jedoch die möglichen Gasgeschwindigkeiten gerätebedingt begrenzt. Für Analyten mit hoher Molekülmasse und daher auch hohem Verteilungskoeffizienten und langsamer Diffusion liegen die Desorptionszeiten meist über einer Minute.

#### 4.2.4.6. Kohlenstoffadsorbentien in der SPME

##### 4.2.4.6.1. Bisher verwendete Adsorbentien

Reine Kohlenstoffphasen für die SPME sind nicht kommerziell erhältlich. Einige Autoren beschreiben jedoch selbstgefertigte SPME-Phasen auf Kohlenstoffbasis.

Bleistiftminen als Adsorbentien wurden von mehreren Autoren eingesetzt. Bleistiftminen bestehen aus ca 2/3 Graphit und 1/3 Ton. Harte Bleistifte enthalten mehr Ton, weiche mehr Graphit. Das Gemisch wird zu Stäben gepreßt und anschließend bei ca 1000°C unter Luftabschluß erhitzt. Anschließend wird die Mine noch mit Ölen, Wachsen oder Polymeren getränkt, um die Stäbe zu stabilisieren. Die fertige Bleistiftmine besteht somit nicht aus reinem Graphit. Zur Verwendung als SPME-Phase wird die Oberfläche modifiziert. Die einfachste Modifikation ist hierbei das Entfernen der Wachs- oder Polymerschicht mit Hilfe organischer Lösemittel.

In der ersten Veröffentlichung dieser Art modifizierten die Autoren<sup>24</sup> die Bleistiftminen durch Eintauchen in Acetonitril zur Entfernung der Polymerschicht und durch Schleifen. Extrahiert wurden Lindan, Parathion und 2-Chlorphenol aus Wasser. Es wurden Nachweisgrenzen zwischen 0,005 ng/ml für Lindan und 1 ng/ml für 2-Chlorphenol gefunden. Die Extraktionsergebnisse wurden durch die Anwesenheit von Huminsäuren in einer Konzentration von 10 mg/l nicht beeinträchtigt.

Djozan und Assadi<sup>25</sup> modifizierten Bleistiftminen durch Glühen bei 500°C, durch Kochen in konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rückfluß sowie durch Behandlung mit geschmolzener NaOH bei 400°C. Die Autoren untersuchten das Extraktionsverhalten dieser modifizierten Bleistiftminen anhand von in Wasser gelösten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Sie fanden die besten Ergebnisse für die mit NaOH modifizierten Bleistiftminen. Es ist anzunehmen, daß durch die geschmolzene NaOH vor allem der als Bindemittel in Graphitminen eingesetzte Ton an der Oberfläche herausgelöst wurde. Dies würde nicht nur zu einer reinen Graphitoberfläche führen, sondern auch die zugängliche Oberfläche erhöhen.

In einem weiteren Artikel modifizierten dieselben Autoren<sup>26</sup> die Bleistiftmine durch Eintauchen in eine gerührte Aufschlämmung von Aktivkohle in Isopropanol. Mit den so erhaltenen SPME-Phasen extrahierten die Autoren Benzol, Toluol und die Xylole aus Wasser.

<sup>24</sup> Hai Bin Wan, Hua Chi, Ming Keong Wong, Chup Yew Mok, *Analytica Chimica Acta*, 298, 1994, S. 219

<sup>25</sup> D. Djozan, Y. Assadi, 20. International Symposium on Capillary Chromatography, 1998, Riva del Garda

Aktivkohle hat jedoch eine sehr uneinheitliche Oberfläche, die die thermische Desorption erschwert. Daher kam es zu Übertragung der Analyten von einem Analysenlauf zum nächsten.

Conte und Miller<sup>27</sup> nutzen Bleistiftminen als Elektrode und Adsorber zur Extraktion von Cadaverin und Putrescin aus einer Borat-Pufferlösung. Die Bleistiftminen wurden durch Eintauchen in eine Aufschlämmung von gepulvertem Graphit in n-Propanol modifiziert. Die an die Bleistiftmine angelegte Spannung diente dazu, die in wässriger Lösung protoniert vorliegenden Diamine durch Reduktion von  $H^+$  in ihre ungeladene Form zu überführen. Bei einer Spannung von 1,7 V gegen Ag/AgCl wurden die Analyten effektiv extrahiert. Die Methode wurde auf die Extraktion der Analyten aus Wein angewandt.

#### 4.2.4.6.2. Graphitierte Ruße

Eine weitverbreitete Gruppe von Adsorbentien aus reinem Kohlenstoff sind die graphitierten Ruße. Zu ihrer Herstellung werden unporöse Furnace-Ruße unter Inertgas auf 1800-2000°C erhitzt und so in Graphit umgewandelt. Graphitierte Ruße sind mit Oberflächen zwischen 10 und 100 m<sup>2</sup>/g unter Handelsnamen wie Carbopack, Carbotrap, Carbograph und Sphero carb erhältlich. Graphitierter Ruß ist ein unporöses, inertes und temperaturbeständiges Adsorbens mit einer mikroskopisch ebenen, chemisch und geometrisch einheitlichen Oberfläche. Für die Adsorption sind hauptsächlich unspezifische Dispersionswechselwirkungen verantwortlich.

Diese Adsorbentien werden als stationäre Phasen und als Trägermaterial in der Gaschromatographie mit gepackten Säulen eingesetzt. In Kapillarsäulen können sie als Wandbeschichtung aufgebracht werden. Als stationäre Phase werden sie vor allem zur Trennung von leichten Kohlenwasserstoffen bis zu etwa 10 C-Atomen eingesetzt. Bei Kapillarsäulen ist dieser Bereich wegen der geringen Phasenmenge zu höheren Kohlenwasserstoffen erweitert.

Als Trägermaterial, das anschließend mit einer Trennphase beschichtet wird, liegt ihr Vorteil in ihrer Inertheit. Sie können jedoch nur mit geringen Mengen an Trennflüssigkeit beschichtet werden.

---

<sup>26</sup> D. Djozan, Y. Assadi, J. Chrom., 697 (1-2), 1995, 525

<sup>27</sup> E.D. Conte, D.W. Miller, J. High Resol. Chromatogr., 19, 1996, S. 294

## 5. Praktischer Teil

### 5.1. Eingesetzte Analysensysteme und Standardsubstanzen

#### 5.1.1 Analysensysteme

1) Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 Serie II

On-Column Injektion oder PTV (Eigenkonstruktion)

Massenspektrometer Hewlett-Packard 5970

Trennsäule Hewlett-Packard Ultra 5, 25 m\*0,2 mm\*0,25 µm.

Trärgas Helium, 140 kPa.

Datenaufnahme und Auswertung Hewlett-Packard ChemStation, HP-UX-Version 6.2

2) Gaschromatograph Siemens Sichromat 1

PTV Gerstel KAS 2

Siemens Flammenionisationsdetektor

Trennsäule Macherey- Nagel Permabond SE 52, 50 m\*0,32 mm\*0,25 µm

Trärgas Wasserstoff 100 kPa.

Datenaufnahme 16 Bit-A/D-Wandler, Auswertung Hewlett-Packard ChemStation, DOS Version 3.1

3) Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 Serie II

On Column oder Split/Splitlos Injektion

Hewlett-Packard Flammenionisationsdetektor

Trennsäule Hewlett-Packard HP 5 50 m\*0,32 mm\*1,05 µm

Trärgas Wasserstoff 100 kPa

Datenaufnahme und Auswertung Hewlett-Packard ChemStation, DOS Version 3.1

### 5.1.2. Standardsubstanzen

Die Standards für n-Alkane und Phtalate wurden von Supelco (Deisenhofen) bezogen. Der Alkanstandard, Kat. Nr. 4-8166 (Diesel Range Organics) enthielt je 1000 µg der Alkane Decan, Dodecan, Tetradecan, Hexadecan, Octadecan, Cosan, Doscosan, Tetracosan, Hexacosan und Octacosan in 1 ml Hexan. 0,5 ml dieses Standards wurden mit Hexan auf 5 ml aufgefüllt. Dieser Standard wurde als Stammlösung für die Kalibrierung verwendet.

Weitere 0,5 ml wurden mit Ethanol auf 10 ml aufgefüllt. Dieser Standard wurde als Aufstocklösung für die Extraktionsversuche verwendet.

Der Phtalatstandard, Kat. Nr. 4-8231 (EPA Phtalate Esters Mix) enthielt je 2000 µg der Phtalsäurediester Dimethylphtalat, Diethylphtalat, Di-n-butylphtalat, Butyl-Benzyl-Phtalat, Bis-(2-ethylhexyl)-Phtalat und Dioctylphtalat in Methanol. Dieser Standard wurde ebenfalls geteilt und wie der Alkanstandard verdünnt. Für die Kalibrierung wurden 0,5 ml des Phtalatstandards und 1 ml des Alkanstandards in Hexan vereinigt und auf 10 µg/ml, 1 µg/ml und 0,1 µg/ml verdünnt. Diese verdünnten Lösungen wurden als Kalibrierstandards eingesetzt.

Die Absolutkalibrierung wurde mit n-Butan 2.5 (Messer-Griesheim, Darmstadt) als Standard durchgeführt.



## 5.2. Direkt gekoppelte Systeme für Reinstwasser

### 5.2.1. Direkte Überführung

#### 5.2.1.1. Wasser als Lösemittel für die Gaschromatographie

Die direkte Überführung wasserhaltiger Lösemittel auf eine gaschromatographische Säule bereitet große Probleme. Zum einen sind die verwendeten stationären Phasen nicht gegen Wasser bei erhöhter Temperatur beständig. Sowohl Silikone als auch Polyethylenglykole werden durch heißes Wasser schnell hydrolysiert. Das Wasser muß also vor der Überführung der Analyten auf die Säule vollständig abgetrennt werden.

Der relativ hohe Siedepunkt des Wassers verursacht ebenfalls Probleme. Bei einer Temperatur von 100°C besitzen Analyten bis zu einem Siedepunkt von etwa 250°C schon eine merkliche Flüchtigkeit in einem Gasstrom. Diese Analyten werden zum Teil mit dem Wasserdampf aus dem System transportiert und sind für die nachfolgende Analyse verloren.

Dieses Problem kann durch den Einsatz hydrophober Adsorbentien als Zwischenspeicher für die Analyten zumindest stark verringert, wenn nicht ganz behoben werden. Sie könnten bei einer Temperatur knapp über dem druckkorrigierten Siedepunkt von Wasser eingesetzt werden. Sie werden anschließend so weit aufgeheizt, das die Analyten wieder desorbiert werden.

Ein weiteres Problem besteht in der Übertragung der zur Verdampfung größerer Wassermengen nötigen Wärmemenge. Geht man von Wasser mit einer Temperatur von 20°C aus, so muß pro g Wasser eine Wärmemenge von 2600 J übertragen werden. Da die Analyten in Wasser sehr verdünnt vorliegen, muß mit einem zu übertragenden Wasservolumen von etwa einem Milliliter gerechnet werden. Diese Wärmemenge muß von der Heizstelle über einen Luftspalt und das Verdampferrohr aus Glas zur Wasserprobe transportiert werden. Bei einer on-column-Injektion wird diese Wärmemenge durch die thermostatisierte Luft im Ofen bereitgestellt. Sie muß dann über die Quarzwand der Kapillare zu der Wasserprobe übertragen werden. Durch die Verdampfung der ersten Wassermenge wird die Injektionsstelle dann unter den Siedepunkt von Wasser gekühlt. Weiteres Wasser kann nur in dem Maße verdampfen, wie Wärme aus der Umgebung nachgeliefert wird. Langsame Verdampfung ist die Folge.

#### 5.2.1.2. Lösungsansatz durch Trennung von Verdampfung und Probenaufgabe

Eine weit über dem Siedepunkt von Wasser liegende Umgebungstemperatur würde die Wärmeleitung zu der Wasserprobe verbessern. Diese Forderung nach einer hohen Verdampfungstemperatur widerspricht aber der Forderung nach einer möglichst niedrigen Temperatur für die Anreicherung der Analyten.

Dieser Widerspruch legt die räumliche Trennung von Verdampfung und Anreicherung nahe. Nun kann die Verdampfung auf einem hohen, während des gesamten Prozesses konstanten Temperaturniveau stattfinden, die Analyten werden anschließend in einer zweiten Kammer bei einer Temperatur angereichert, bei der gerade noch kein Wasser kondensiert. Zur Desorption muß diese Kammer sehr schnell aufgeheizt werden.

Die Desorptionskammer sollte dabei so angeordnet werden, daß sie in einer Richtung beladen und bei einem entgegengesetzten Gasstrom die Analyten desorbiert werden. Dies ergibt eine schmale Aufgabebande für die Analyten mit unterschiedlichem Siedepunkt. Weiter ermöglicht diese Anordnung den Einsatz von mehrstufigen Adsorberbetten mit zunehmender Retention.

Ein zusätzlicher Inertgasstrom soll unterhalb der Packung eintreten um den Wasserdampf von der analytischen Säule fernzuhalten.

#### 5.2.1.3. Konstruktion einer Aufgabeeinheit für wasserhaltige Proben

Diese Forderungen führen zu einem Aufgabesystem aus zwei Injektoren. Dabei wird der erste zur Verdampfung der Probe verwendet. Er besitzt ein Septum zur Probenaufgabe und eine Trägergasleitung zur Überführung der verdampften Probe in die zweite Kammer. Er wird konstant beheizt.

Die zweite Kammer besteht aus einem schnell beheizbaren Injektor. Er soll über folgende Zuleitungen verfügen:

- 1) Oben Zuleitung für Trägergas
- 2) Oben Ableitung für Wasserdampf (Split oben)
- 3) Unten Zuleitung für Spülgas
- 4) Unten Ableitung für Probenreste (Split unten)

Solche Injektoren werden unter der Bezeichnung PTV (Programmable Temperature Vaporiser), angeboten. Die kommerziell angebotenen PTV haben aber für den gewünschten Zweck nicht die nötigen Gasanschlüsse. Sie besitzen nur Trägergasanschluß und Splitleitung.

Ein Umbau solcher Injektoren ist aus geometrischen Gründen nicht durchzuführen. Daher wurde beschlossen, einen solchen Injektor selbst fertigen.

Die Basis für diesen Injektor bildete eine Düsenheizpatrone (HS, Fridlingen). Dieses Heizelement ist um ein Innenrohr aus Edelstahl aufgebaut. Heizwicklung und Thermofühler sind in die Heizpatrone integriert. Sie werden gewöhnlich zur Beheizung von Düsen für Extruder und Spritzgießmaschinen eingesetzt.

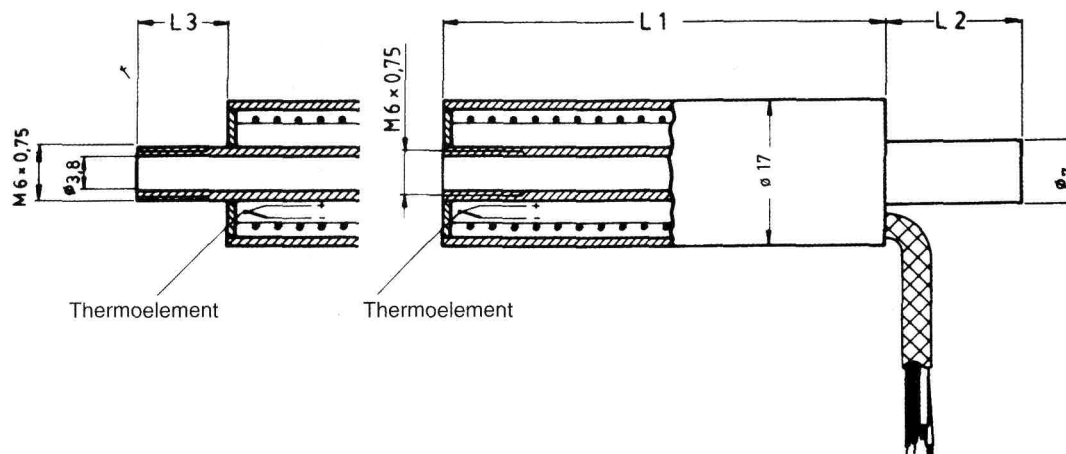


Abbildung 6: Schnittzeichnung einer Düsenheizpatrone der Firma Heinz Stegmeier, Fridlingen.

Zum Umbau in einen Injektor müssen die Gasleitungen eingelötet werden, ein Injektorkopf mit Septumverschraubung, Gasanschlüssen und einer Abdichtung für das Verdampferrohr wird ebenfalls angelötet. Die folgende Abbildung zeigt den fertiggestellten Injektor.

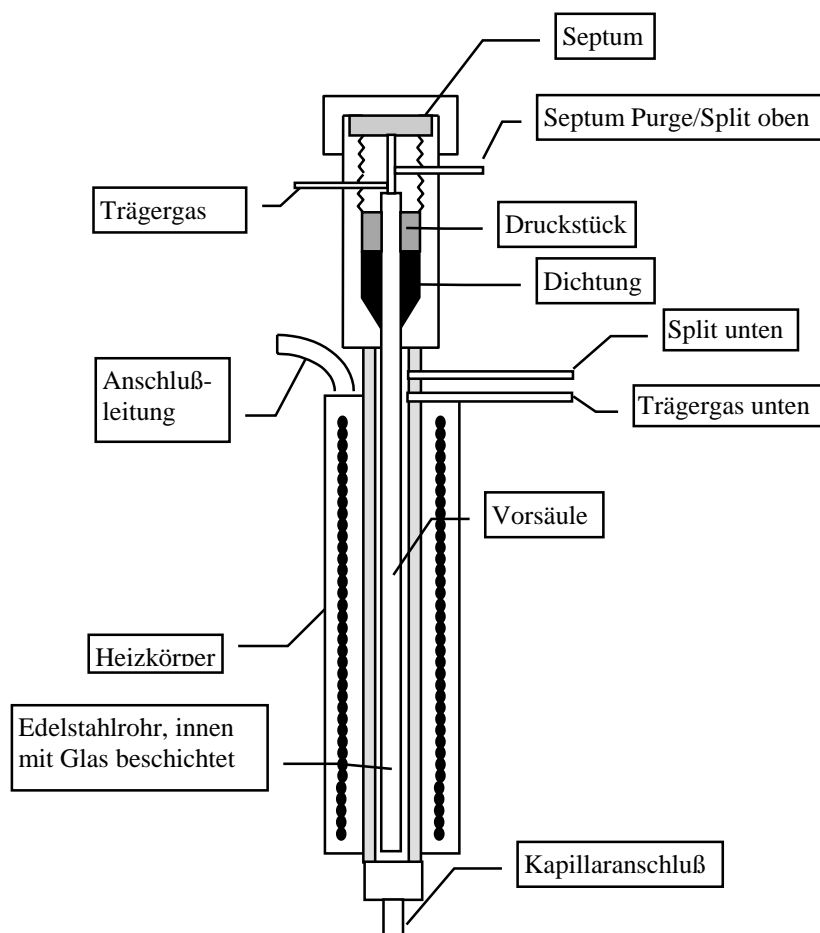


Abbildung 7: Aus einer Düsenheizpatrone gefertigter PTV, Schnittzeichnung.

Die Aufheizrate eines PTV sollte für eine effektive Desorption in einer schmalen Bande bei mindestens  $8^{\circ}\text{C/s}$  liegen. Getestet wurde der Injektor mit einem programmierbaren Temperaturregler (Eigenbau). Hierzu wurde sowohl die Temperatur des eingebauten Thermoelements als auch die eines in das Verdampferrohr eingelegten Thermoelements mit einem Flachsreiber (LS 24, Linseis) aufgezeichnet. Die Heizrate wurde auf  $10^{\circ}\text{C/s}$  eingestellt. Das Verdampferrohr wurde während der Messung mit Helium bei einer Flußrate von 50 ml/min. durchströmt. Die Spannungsvorgabe für das Heizelement wurde so lange erhöht, bis die eingestellte Heizrate erreicht wurde. Später wurde eine kurzfristige Überhöhung der Heizungstemperatur eingeführt. Dadurch wird eine schnellere Annäherung der Temperatur im Verdampferrohr an die Solltemperatur erreicht.

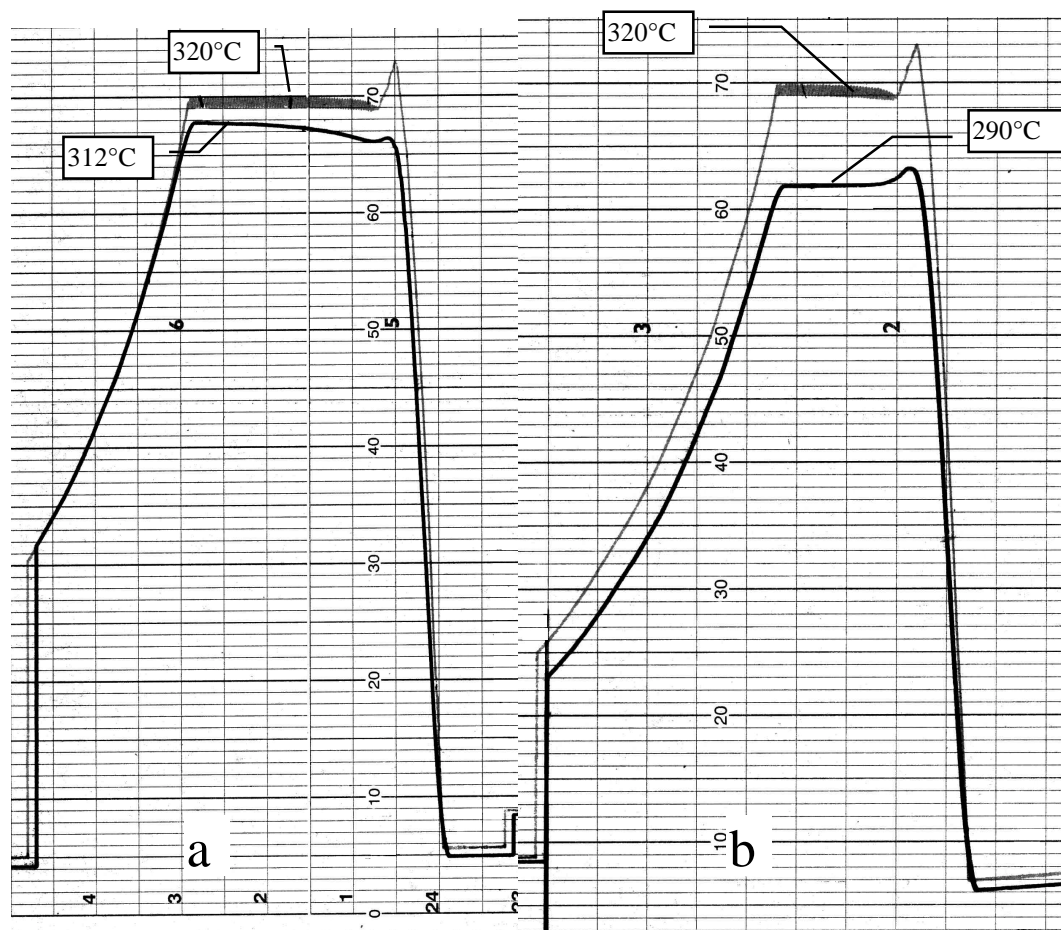


Abbildung 8: Temperaturkurven des Injektors bei einer Heizspannung von 160 V~. Heizleistung 370 W. Heizrate 10°C/min.. Um eine schnellere Annäherung an die Endtemperatur im Verdampferrohr zu erreichen, wurde die Heizpatronentemperatur kurzzeitig überhöht. Graue Linie: Temperatur des eingebauten Thermofühlers, schwarze Linie: Temperatur im Verdampferrohr. a) Temperatur in der Mitte des Verdampferrohrs gemessen, b) Temperatur unten im Verdampferrohr gemessen. Schreibervorschub 1 cm/min.

Die im Verdampferrohr erreichte Temperatur liegt ca 8°C niedriger als die am eingebauten Temperaturfühler angezeigte Temperatur. Dies wird durch die Wärmeabfuhr durch das strömende Gas bewirkt. Dieser Effekt kann auch in jedem anderen Injektor gemessen werden und ist für die analytischen Resultate ohne Bedeutung.

Die Temperaturkonstanz über die Länge des Injektorrohrs ist gut. Sie differiert um maximal 30°C, gemessen zwischen dem heißesten Punkt in der Mitte des Verdampferrohrs und der Injektorbasis bei einer Außentemperatur von 23°C. Zum Vergleich: In dem Split-Splitlos-Injektor der Firma Hewlett Packard differiert die Temperatur um 50°C über die Länge des Verdampferrohrs<sup>28</sup> bei einer Ofentemperatur von 35°C.

Der Injektor wurde in ein Gehäuse aus Messing eingebaut. Dieses Gehäuse besitzt einen Luftspalt zwischen Wand und PTV sowie Gasanschlüsse und erlaubt eine Kühlung des

<sup>28</sup> Hewlett Packard Reference Manual GC 5890, 6-6

Injektors mit Preßluft oder flüssigem Stickstoff zur Verkürzung der Abkühlzeiten. Die Gasleitungen wurden gemäß der folgenden Abbildung angeschlossen.

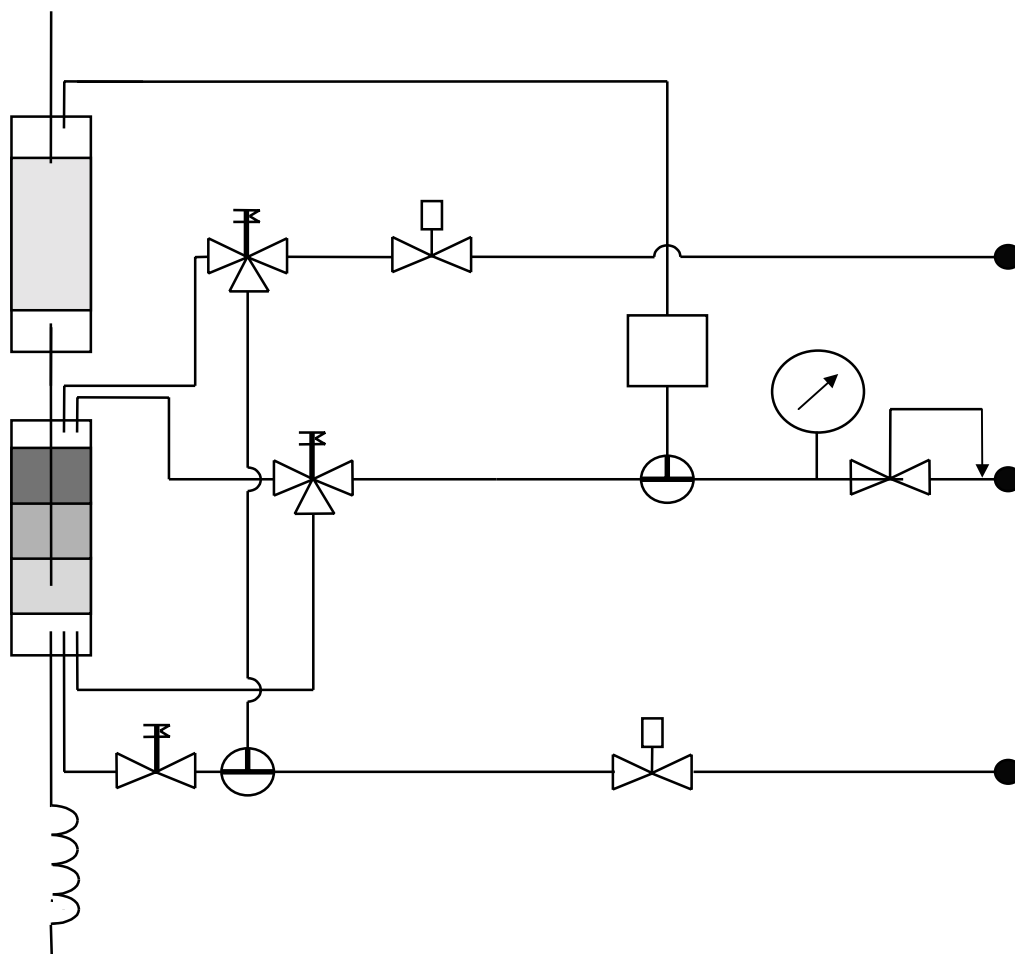


Abbildung 9: Gasanschlüsse des PTV

Die Magnetventile und die Schaltstufen des Temperaturkontrollers werden über die Kommunikationskarte des Massenspektrometers angesteuert. Als Temperaturkontroller für den PTV wurde eine Programmsteuerung (982, Watlow, Winona, USA) eingesetzt. Die konstant beheizte Vorverdampfungskammer (Split/Spiltlos-Injektor, Siemens, München) wurde über einen selbstgebauten Temperaturregler gesteuert.

Das Schaltschema der Kommunikationskarte war:

Tabelle 2: Schaltschema des Analysesystems für 100 µl Aufgabevolumen

	Zeit [min.]	MV 1	MV 2	MV 3	PTV	GC	MS
Aufgabe	0	TGu	Ein	Ausg. 2	110°C	40°C	Aus
Überführung	8	TGo	Aus	Ausg. 1	320°C	40°C	Aus
GC Start	9	TGo	Aus	Ausg. 1	320°C	T-Prog.	Aus
MS Start	10	TGo	Aus	Ausg. 1	320°C	T.Prog.	Ein
Kühlen	42	TGo	Aus	Ausg. 1	110°C	40°C	Aus

Am Beginn der Schaltsequenz stehen die Ventile in der Position für die Probenaufgabe. Trägergas tritt einerseits über den Flußregler in die Vorverdampfungskammer ein, andererseits von unten in den PTV. Der PTV wird somit von unten nach oben gespült. Die Probe wird mittels einer Spritze (oder mit einer Pumpe) langsam, d.h. in dem Maße, wie sie verdampfen kann, in die Packung der Vorverdampfungskammer injiziert. Die verdampfte Probe wird durch die Überführungskapillare in den unteren Bereich der Packung des PTV geleitet. Durch das Trägergas wird die verdampfte Probe durch die Packung nach oben gespült. Die Analyten werden dabei auf der Packung retardiert, der Wasserdampf wird durch den oberen Splitausgang ausgespült.

Nach der vollständigen Überführung der Probe werden die Ventile auf die Position „desorbieren“ umgelegt. Trägergas tritt nun von oben in den PTV ein. Der PTV wird auf die Desorptionstemperatur aufgeheizt, die Analyten werden von der Packung desorbiert und auf die Trennsäule gespült. Nach Ende der Übertragung wird das Temperaturprogramm des Gaschromatographen gestartet, die Analyse beginnt. Zusätzlich wird der untere Splitausgang geöffnet, um im Injektionssystem verbliebene Analytreste auszuspülen. Nach einer zusätzlichen Wartezeit in Höhe der Totzeit der Trennsäule wird das Massenspektrometer zur Datenaufnahme gestartet. Nach dem Ende der Analyse werden alle Ventile auf die Position „Probenaufgabe“ zurückgeschaltet, die Temperaturen von PTV und GC werden auf ihre Ausgangswerte zurückgesetzt.

#### 5.2.1.4. Experimente mit verschiedenen Adsorbentien

Die Effizienz der Adsorption und der anschließenden Thermodesorption läßt sich außer durch die Temperatur auch noch durch die Eigenschaften des adsorbierenden Packungsmaterial sowie durch die Länge des gepackten Betts einstellen. Um die geeigneten Parameter zu finden, wurden Experimente mit mehreren Adsorbentien durchgeführt.

Die in die Auswahl gezogenen Adsorbentien mußten beständig gegen hohe Temperaturen und gegen Wasser und Lösemittel bei erhöhter Temperatur sein. Eine effiziente Thermodesorption ist zudem nur möglich, wenn das Adsorbens über eine chemisch und energetisch einheitliche Oberfläche verfügt.

In Frage kamen daher nur wenige Adsorbentien. Darunter sind:

- graphitierte Ruße
- Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate
- Tenax

Als Träger ohne -oder sehr geringer - Retention wurden auch Glasperlen in die Untersuchung einbezogen. Die untersuchten Adsorbentien waren:

##### Graphitierte Ruße

- Carbopack B 20/40 mesh, Oberfläche 100 m<sup>2</sup>/g, Supelco, Deisenhofen
- Carbotrap C, 20/40 mesh, Oberfläche 10 m<sup>2</sup>/g Supelco, Deisenhofen

##### Styrol-Divinylbenzol-Copolymere

- Porapack P, 50/80 mesh, Oberfläche 100-200 m<sup>2</sup>/g, WGA, Düsseldorf

##### Tenax

- Tenax TA, 20/35 mesh, Alltech, Unterhaching

##### Glasperlen

- Glasperlen 60/80 mesh, Alltech, Unterhaching

Die Geometrie der Vorsäule läßt eine Packungslänge von 5 cm zu. Die Packung wird auf beiden Seiten durch einen 0,5 cm langen Pfropf aus Glaswolle (Supelco, Deisenhofen) in Position gehalten. Die Transferkapillare von der Verdampfungskammer endet 1 cm vor dem unteren Ende der Adsorberpackung. Die Transferkapillare bestand aus einem Stück einer unbeschichteten Vorsäule (Macherei und Nagel, 12 cm\*0,25 mm I.D.). Kapillaren größeren Innendurchmessers ergaben so hohe Dampf Flüsse, daß die Packung nicht mehr in Position gehalten werden konnte. Das Schaltschema entsprach in allen Fällen dem in Tabelle 2. Kap 5.2.1.3. aufgeführten. Dieses Schaltschema wurde durch Vorversuche ermittelt.



#### 5.2.1.4.1. Experimente mit Packungen aus einem Adsorbens

In den ersten Experimenten wurden die Eigenschaften von Adsorberpackungen aus den einzelnen oben angeführten Packungsmaterialien ermittelt. Die Packungen waren jeweils 5 cm lang. Die fertig gepackten Vorsäulen wurden in den Injektor eingesetzt und ausgeheizt. Bei den beiden polymeren Adsorbentien Porapack und Tenax wurden nach 30 min. Ausheizzeit Störpeaks festgestellt. Sie konnten in beiden Fällen als aus dem Packungsmaterial selbst stammend identifiziert werden. Dabei waren die Störpeaks bei Tenax wesentlich schwächer als bei Porapack P. Nach Ausheizen über Nacht (16h) zeigte Tenax keine störenden Peaks mehr. Bei Porapack waren immer noch Störpeaks feststellbar. Die graphitierten Ruße zeigten schon nach kurzem Ausheizen (10 min.) keine Störpeaks mehr, die Glasperlen waren frei von störenden Substanzen.

Die Analyten waren in allen Fällen geradzahlige n-Alkane von Decan bis Octacosan.

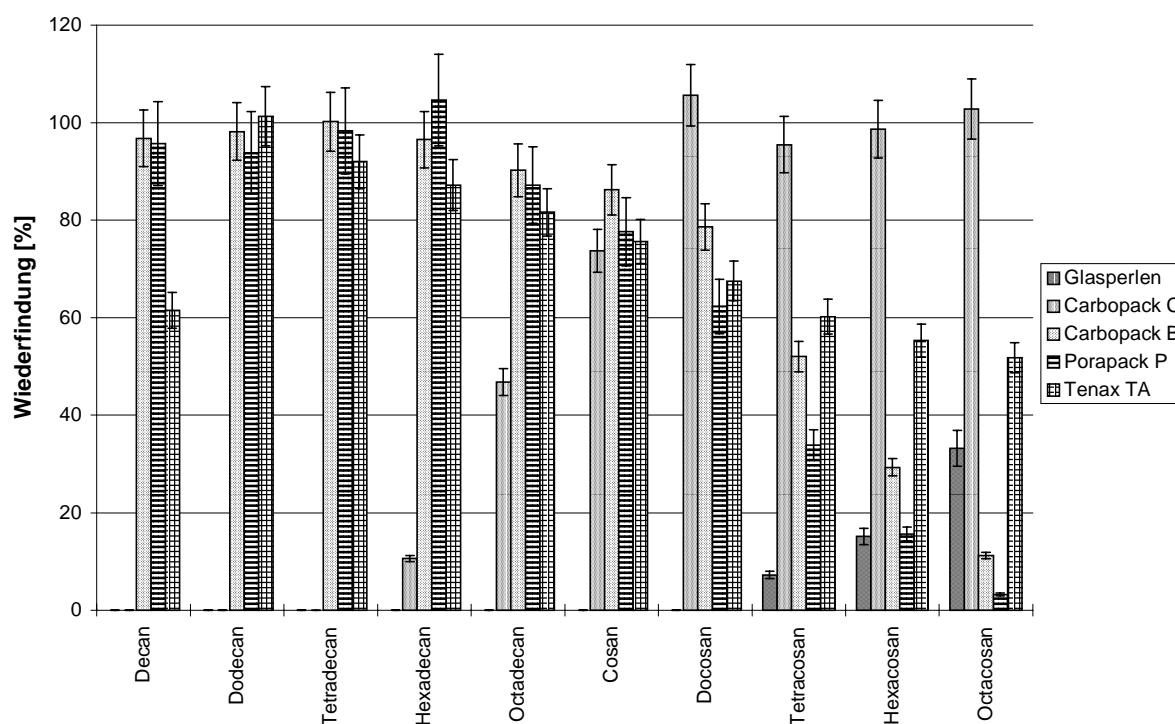


Abbildung 10: Wiederfindung der Analyten mit verschiedenen Packungen im PTV. Mittelwerte aus 4 Experimenten

In dieser Abbildung ist zu sehen, daß keines der verwendeten Adsorbentien allein in der Lage ist, alle Analyten vollständig der Analyse zugänglich zu machen. Die schwächer retardierenden Adsorbentien, wie Carbopack C, können die flüchtigeren Analyten nicht effektiv retardieren. Dagegen können die schwerer flüchtigen Analyten von den stark retardierenden Packungen innerhalb der eingestellten Desorptionszeit nicht mehr vollständig

desorbiert werden. Eine längere Desorptionszeit wirkt sich jedoch in Peakverbreiterung der flüchtigen Analyten aus, da die Analyten nicht mehr effektiv auf der Trennsäule fokussiert werden können. In der Spülzeit während des Analysenlaufs wurden die Analyten jedoch vollständig von der Packung entfernt. Daher wurde die Desorptionszeit nicht weiter verlängert.

Als Einzelpackung am besten geeignet erscheint Tenax TA, das für alle untersuchten Analyten eine Wiederfindung über 50 % erreicht. Da Porapack P auch nach längerem Einsatz immer noch Störpeaks zeigte, wurde es bei den weiteren Versuchen nicht mehr verwendet. Die anderen Adsorbentien wurden bei Experimenten mit Mehrbettpackungen eingesetzt.

#### 5.2.1.4.2. Experimente mit Mehrbettadsorbentien

Aus Abbildung 23 kann entnommen werden, daß die graphitierten Ruße Carbopack B und Carbopack C zusammen in der Lage sein sollten, alle Analyten effektiv zu adsorbieren und wieder zu desorbieren. Das schwächer adsorbierende Carbopack C wird dabei unten im Injektor angeordnet, Carbopack B darüber. Abgestimmt werden muß ferner die Länge des jeweiligen Betts. Da die Transferkapillare 1 cm vor dem unteren Ende der Packung endet, und über dieser Stelle noch ein Bett von Carbopack C liegen muß, wurden 2 cm als minimale Bettlänge für Carbopack C gewählt. Als maximale Bettlänge wurden 5 cm festgelegt. Mit diesen Einstellungen wurde ein Experiment durchgeführt.

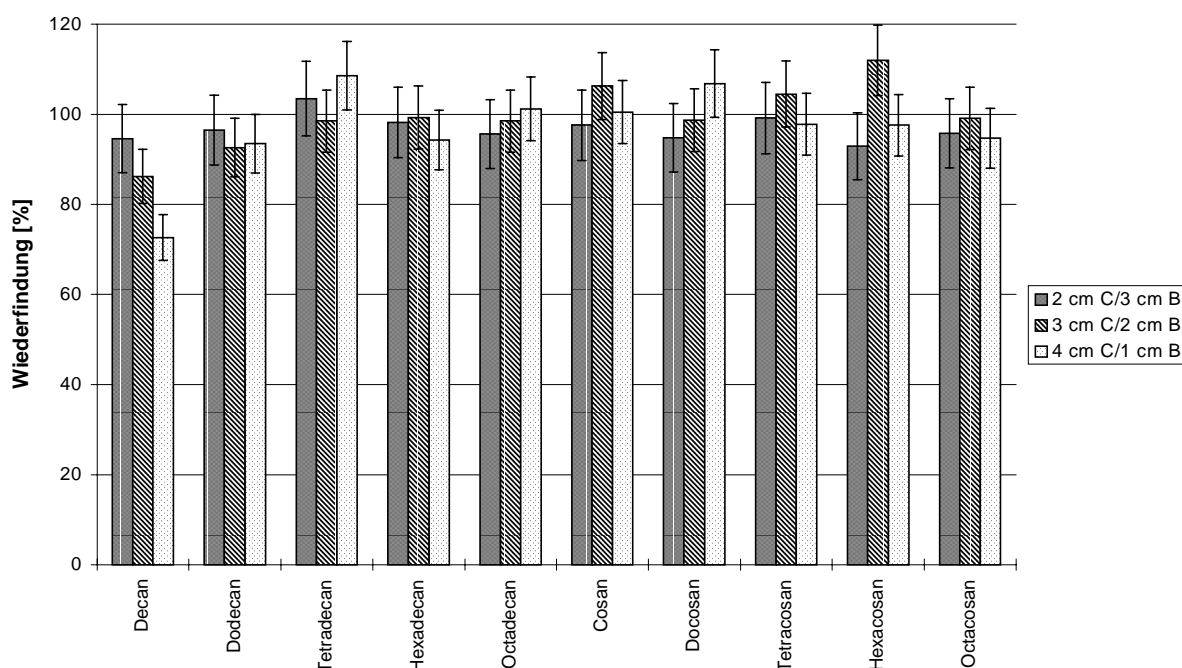


Abbildung 11: Wiederfindung der Analyten in % bei Mischbetten aus Carbopack B/C.

Die Ergebnisse zeigen, daß die schwerer flüchtigen Verbindungen schon bei einer Bettlänge von 2 cm Carbopack C effektiv zurückgehalten werden. Eine weitere Verlängerung des Betts von Carbopack C führt zu leichten Verlusten der tiefsiedenden Analyten. Insgesamt zeigt sich jedoch, daß die graphitierten Ruße wegen ihres geringen wirksamen Flüchtigkeitsbereichs problematische Adsorbentien sind. Ihr großer Vorteil liegt in der Abwesenheit von Störpeaks. In den Experimenten mit einzelnen Adsorbentien zeigte Tenax die beste Wiederfindung über den gesamten Flüchtigkeitsbereich. Die schwerflüchtigen Analyten wurden allerdings nicht vollständig wiedergefunden. Daher wurde versucht, die Retention durch Verkürzung der Bettlänge zu reduzieren. Als zweiter Adsorber wurden Carbopack C und Glasperlen verwendet. Das Bett des zweiten Adsorbers war jeweils 2 cm lang.

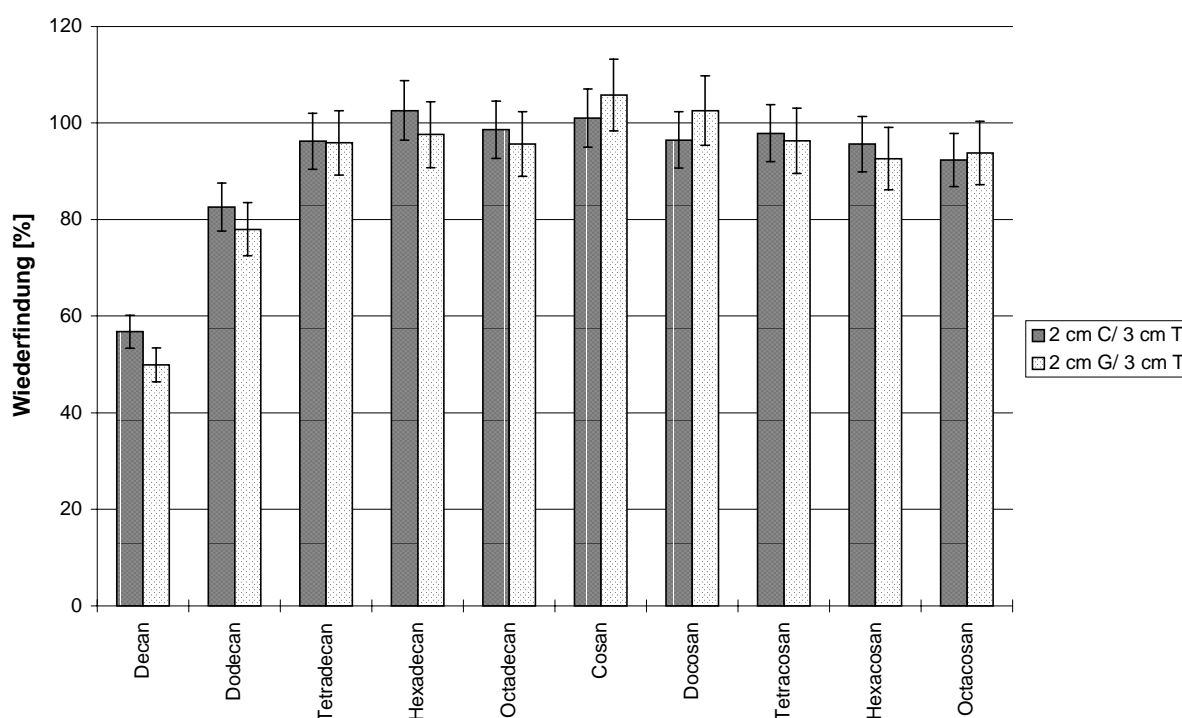


Abbildung 12: Wiederfindung der Analyten in % bei Mischbetten mit Tenax

Daraus ergibt sich, daß Tenax bei einer Bettlänge von 3 cm nicht in der Lage ist, Decan vollständig zu retardieren. Außerdem sind kaum Unterschiede zwischen den unteren Packungen erkennbar. Die sehr geringe Retention von Glasperlen reicht aus, um die schwerflüchtigen Analyten zurückzuhalten.

Als Resultat ergab sich, daß Kombinationen aus Carbopack C oder Glasperlen als unterer Adsorber und Carbopack B oder Tenax als oberer Adsorber für den gewünschten Einsatz geeignet sind. Die besten Ergebnisse zeigte die Kombination von 2 cm Carbopack C und 3 cm Carbopack B. Die ansonsten guten Ergebnisse von Tenax als Adsorber werden durch die lange Ausheizzeit und die aus dem Material stammenden Störkomponenten relativiert.

Wegen der ausgezeichneten Inertheit und leichten Handhabung - schnelles Ausheizen, keine Störpeaks - wurden die graphitierten Röhren in Folge weiter verwendet.

#### 5.2.1.5 Resultate der Direktaufgabe

Trotz guter Ergebnisse bei der Wiederfindung der Analyten blieb ein grundsätzliches Problem ungelöst. Schon die Aufgabe von 100 µl Probe mit einem Wassergehalt von 20 % erfordert eine Verdampfungszeit von 10 Minuten. Der Gehalt organischer Störstoffe in Reinstwasser liegt je nach Wasseraufbereitungsanlage bei 0,5 - 50 µg/l Kohlenstoff. Daraus folgt eine zu erfassende Einzelsubstanzmenge von einigen ng/l. Die Nachweisgrenze des verwendeten Massenspektrometers ist bei Alkanen bei ca 10 pg bei Einzelionenmessungen und ca 1 ng bei vollständiger Spektrenerfassung anzunehmen. Dies macht es erforderlich, ca 10-100 ml Wasser zu überführen. Der Zeitaufwand für diese Überführung liegt dann bei 100-1000 Minuten. Dies ist für eine Routinemethode viel zu lang. Da die Verdampfungsrate auch durch weitere Temperaturerhöhung nicht wesentlich gesteigert werden konnte, ist das Aufgabesystem für den gewünschten Zweck nicht ausreichend. Ein Einsatz käme jedoch für die Injektion von relativ konzentrierten Gemischen aus Wasser und organischen Lösemitteln in Frage. Dies legt den Einsatz für die Aufgabe von Fraktionen aus der Umkehrphasen-HPLC nahe. Diese Trenntechnik verwendet solche Lösemittelgemische als mobile Phasen. Die HPLC wird in diesem Fall als Probenvorbereitungsmethode für die Gaschromatographie eingesetzt. Diese Kombination erlaubt vollautomatisierte Trennungen hochkomplexer Gemische.

## 5.2.2. Online-SPE

### 5.2.2.1. Limitierungen bisher eingesetzter Systeme

Die Festphasenextraktion (SPE) ist eine gängige Art der Anreicherung organischer Analyten aus wässrigen Lösungen. Für die automatisierte Probenvorbereitung wird sie gewöhnlich zusammen mit der HPLC als Analysemethode eingesetzt. Die SPE-Kartusche befindet sich dabei fest installiert zwischen der Pumpe und der analytischen Säule.

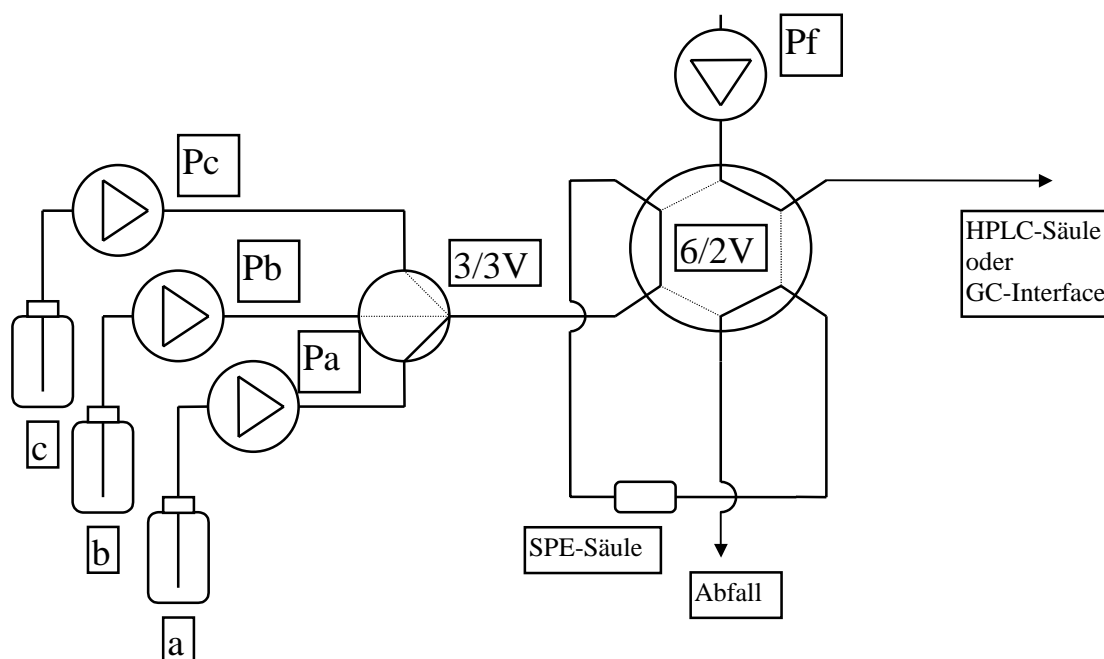


Abbildung 13: Anordnung für die online-SPE. a: Probe, b: Regenerationslösung, c: Spüllösung. Pa, Pb, Pc: Pumpen für a,b,c. Pf: Laufmittelpumpe (nur bei HPLC, sonst Trägergas. 3/3V: 3-Wege-3-Positionsventil, 6/2V: 6-Wege-2-Positionsventil.

Diese Anordnung hat den Nachteil, daß die Kartusche zwischen den Analysen immer wieder regeneriert werden muß. Ein weiteres Problem besteht darin, daß organische Analyten in Probengefäßen aus Glas oft in beträchtlichem Maße an der Wand adsorbiert werden. Entnimmt man nun eine Probe aus diesem Gefäß, so ist ein Teil der Analyten der Analyse nicht mehr zugänglich. Dieses Problem wird meist dadurch gelöst, daß der Probe wassermischbare organische Lösemittel zugesetzt werden. Die dadurch erhöhte Löslichkeit der Analyten in der Probenflüssigkeit reduziert die Adsorption auf ein Minimum. Eine weitere ernstzunehmende Verlustquelle sind die in Pumpen und Ventilen eingesetzten Polymerdichtungen. Diese adsorbieren organische Analyten noch weit stärker als Glasoberflächen. Diese Störquelle ist auch durch Zumischen organischer Lösemittel nicht vollständig zu beseitigen.

Die erhöhte Löslichkeit in der Probenflüssigkeit bewirkt aber auch eine schlechtere Extrahierbarkeit der Analyten durch die SPE-Kartusche. Dies wirkt sich vor allem in einer verminderten Probenkapazität aus. Weiter kann die Probe durch Verunreinigungen in dem zugesetzten Lösemittel kontaminiert werden.

Da für die beabsichtigte Analysemethode die Probe aus einem Produktstrom entnommen werden soll, liegt es nahe, die SPE-Kartusche direkt an der Reinstwasseranlage zu beladen. Wandadsorption an Probegefäßen ist damit nicht mehr möglich. Die SPE-Kartusche kann dann offline getrocknet werden. Anschließend wird sie zum Analysesystem gebracht und dort direkt auf die gaschromatographische Säule desorbiert. Wenn man Einwegkartuschen verwendet, entfällt auch die Regenerierung samt der damit verbundenen Probleme.

#### 5.2.2.2. Konstruktion der Aufgabeeinheit

Da die Analyse mittels Gaschromatographie erfolgen soll, und die überführte Probe ein Volumen im Bereich  $>100\ \mu\text{l}$  hat, muß eine Aufgabemethode eingesetzt werden, die die Aufgabe eines so großen Lösemittelvolumens ermöglicht. Unter den möglichen Aufgabemethoden wurde das „loop type interface“ ausgewählt. Die Grundlagen dieser Aufgabetechnik werden in dieser Arbeit (Kap. 4.2.2.2.) beschrieben. Die Gründe dafür waren die schnelle Verdampfung großer Probemengen, die einfache Handhabung und die Kompatibilität mit dem für die Desorption der Kartuschen notwendigen Probenaufgabeventil. Als SPE-Kartuschen wurden die Sep-Pak Light  $\text{C}_{18}$  Kartuschen der Firma Waters, Eschborn, eingesetzt. Sie weisen aufgrund ihrer Konstruktion nur ein minimales Totvolumen auf und sind mit einer Phasenmenge von 130 mg so klein, daß sie mit 100-200  $\mu\text{l}$  Lösemittel eluiert werden können.

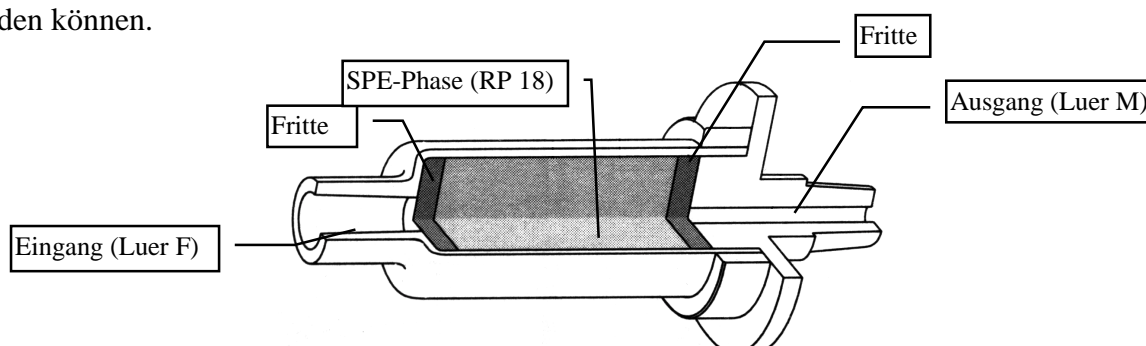


Abbildung 14: Sep-Pak Light-Kartusche für die Festphasenextraktion

Das Aufgabesystem besteht aus einem auf den Gaschromatographen montierten Probeaufgabeventil (Rheodyne). Die Probeschleife wird durch zwei Edelstahlkapillaren mit

Anschlußstücken für die SPE-Kartusche ersetzt. Dabei wurde die Zuleitung zu der Kartusche so bemessen, daß bei einer Injektion von 120 µl Hexan etwa 10 µl Hexan aus dem Auslaß der Kartusche austreten. Bei einem Innenvolumen der Kartusche von durchschnittlich 60 µl (Durchschnitt aus 5 Kartuschen), bleiben also 50 µl Hexan hinter der Kartusche in der Zuleitung. Diese Menge genügte in allen Versuchen, um die adsorbierten Analyten vollständig zu desorbieren. Die Kartusche wird mit einer Klammer zwischen den Zuleitungen fixiert. An den Eingang des Ventils wird das Trägergas angeschlossen. An den Ausgang wird mit einem Reduzierstück (Valco) ein Stück einer deaktivierten, unbeschichteten Vorsäule (Macherey Nagel, 2m\*0,53mm) angeschlossen. Diese wird so durch die Ofenwand in den Gaschromatographen geführt, daß sich 1,8 m innerhalb des Ofens befinden. Mit einem Glasverbinder (Supelco) wird dann die Trennsäule (Hewlett-Packard HP1, 25m\*0,32mm\*0,25µm) an die Vorsäule angeschlossen.

Zur Probenaufgabe wird die beladene und im Stickstoffstrom getrocknete Kartusche in die Aufgabeschleife eingesetzt und mit einer Klammer fixiert. Zur Desorption werden durch den Kanülenanschluß des Ventils 120 µl Hexan mit einer Microliterspritze (250 µl, Hamilton, Bonaduz, Schweiz) in die Kartusche injiziert. Das Lösemittel wird 1 min. in der Kartusche belassen. Anschließend wird das Ventil umgelegt und das Temperaturprogramm des Gaschromatographen gestartet. Der Startbefehl erfolgt automatisch durch einen am Ventil montierten Mikroschalter, der durch das Umlegen des Ventilhebels betätigt wird. Das Lösemittel wird nun durch das Trägergas auf die Vorsäule gefördert und verdampft durch die erhöhte Temperatur im Ofen. Nach dem Abschluß der Verdampfung wird das Ventil wieder in seine ursprüngliche Position gebracht.

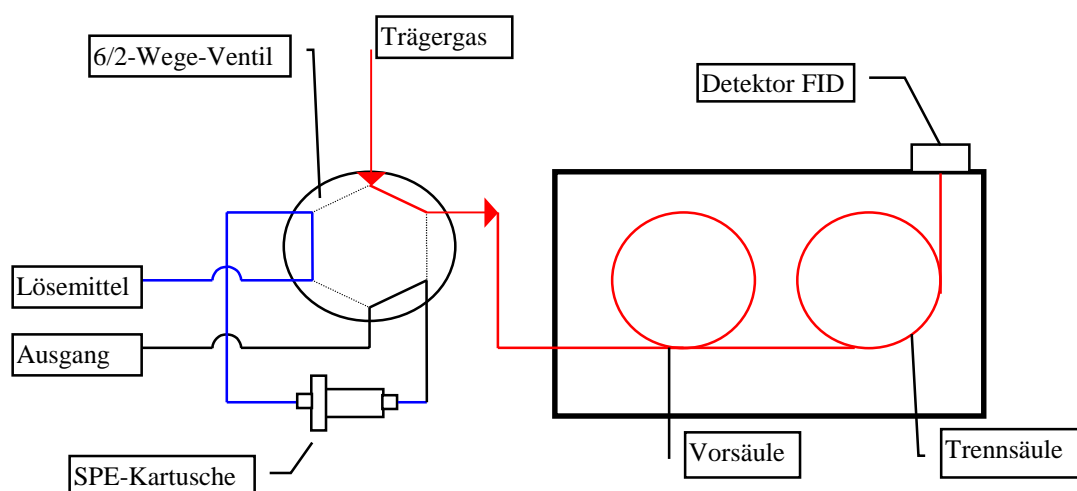


Abbildung 15: Probeaufgabenystem für die SPE-GC-Kopplung.

Das zuerst aufgebaute System entsprach dem in Abbildung 15. Mit diesem war es jedoch nicht möglich, auswertbare Chromatogramme zu erhalten. Im Aufgabeventil und in den

Zuleitungen außerhalb des Ofens blieb an den Wänden Lösemittel haften, das im Verlauf des gesamten Temperaturprogramms weiter in den Trägergasstrom verdampfte. Das Resultat war ein während der gesamten Trennung erhöhtes Detektorsignal, das die Analytsignale überdeckte (siehe Abbildung 17). Aus diesem Grund mußte eine Rückspülung des Aufgabesystems mit Trägergas eingeführt werden. Das Trägergas für die Rückspülung wurde über ein T-Stück (ZT1 Valco, Schweiz) vor der unbeschichteten Vorsäule eingespeist. Die Probe wird durch eine Transferkapillare (10 cm\*0,32 mm) vom Probenaufgabeeventil zum T-Stück geleitet.

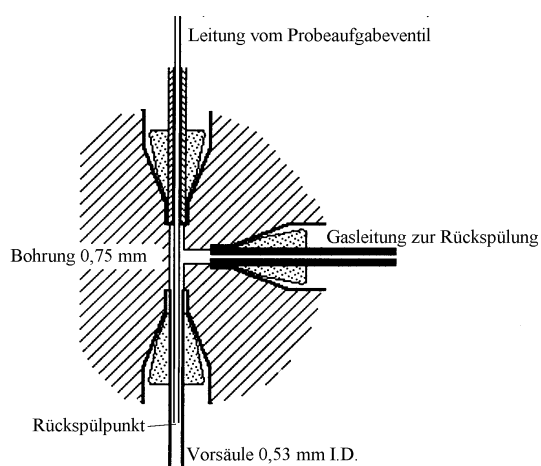


Abbildung 16: Rückspülung des Aufgabeventils und Konstruktion des Rückspülpunkts

Die Transferkapillare vom Probenaufgabeeventil (0,45 mm Außendurchmesser) wird dabei ein Stück in die Vorsäule (0,53 mm Innendurchmesser) hineingeschoben. Dadurch wird das T-Stück ebenfalls rückgespült. Mit dieser Anordnung konnte das restliche Lösemittel zuverlässig aus dem analytischen System ferngehalten werden.

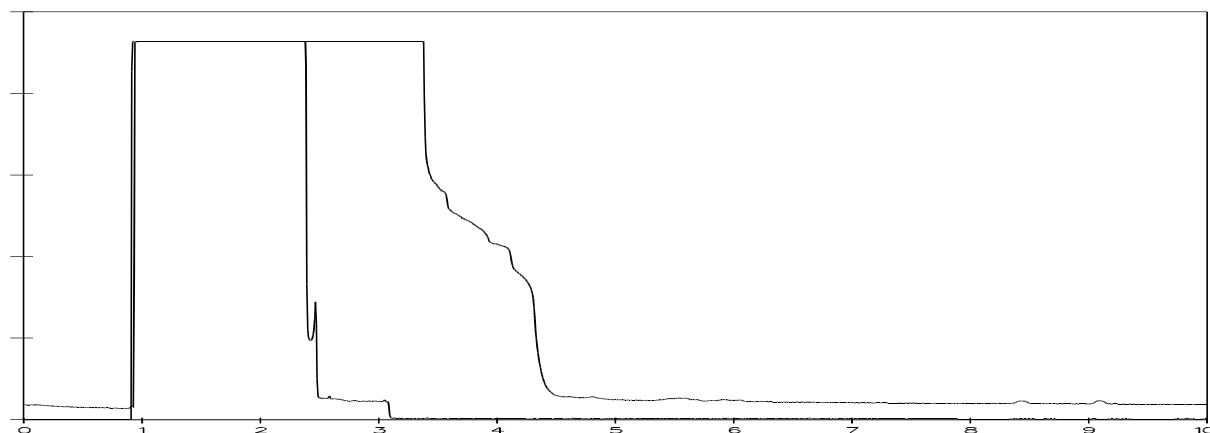


Abbildung 17: Chromatogramm von je 250 µl n-Hexan mit und ohne Rückspülung des Aufgabeventils



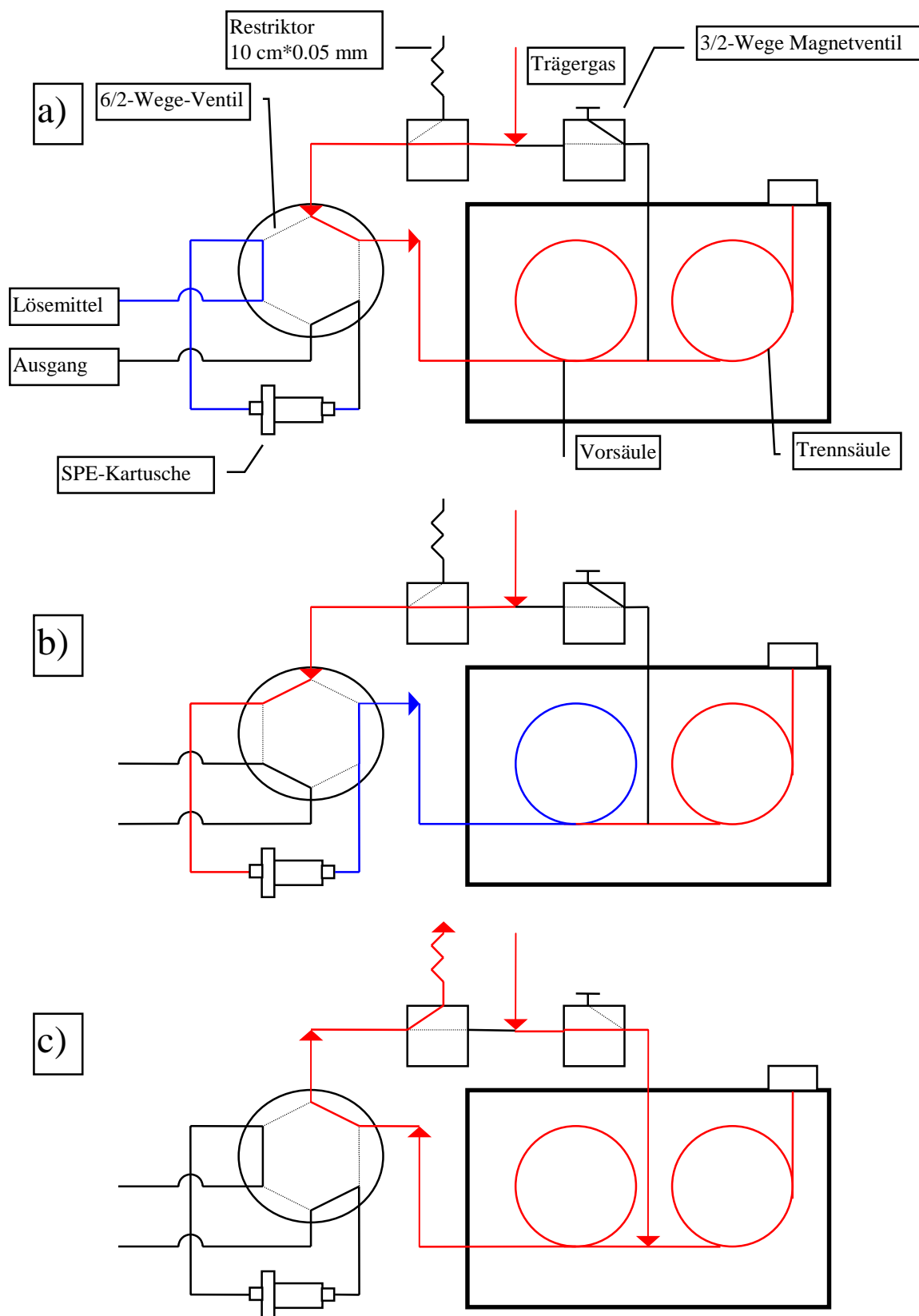


Abbildung 18: Analysesystem für die SPE-GC. a): Injektion des Lösemittels in die eingespannte Kartusche. b) Probe auf die Trennsäule überführen. c) Probenaufgabeventil rückspülen. Rote Linien: Gasweg. Blaue Linien: Lösemittel. Schwarze Linien: ungespülte Wege. Gestrichelte Linien: Verspernte Wege.

### 5.2.2.3. Ergebnisse

Entscheidend für eine chromatographische Trennung ist bei diesem Probenaufgabesystem die Anfangstemperatur des GC-Ofens. Bei einer zu niedrigen Ofentemperatur wird die Probe in flüssiger Form die Trennsäule erreichen. Eine gestörte Chromatographie ist die Folge. Liegt die Anfangstemperatur zu hoch, so eluieren leichtflüchtige Analyten als breite, flache Peaks. Zur Optimierung der Aufgabetemperatur wurde diese so lange erhöht, bis sich ungestörte Chromatogramme ergaben.

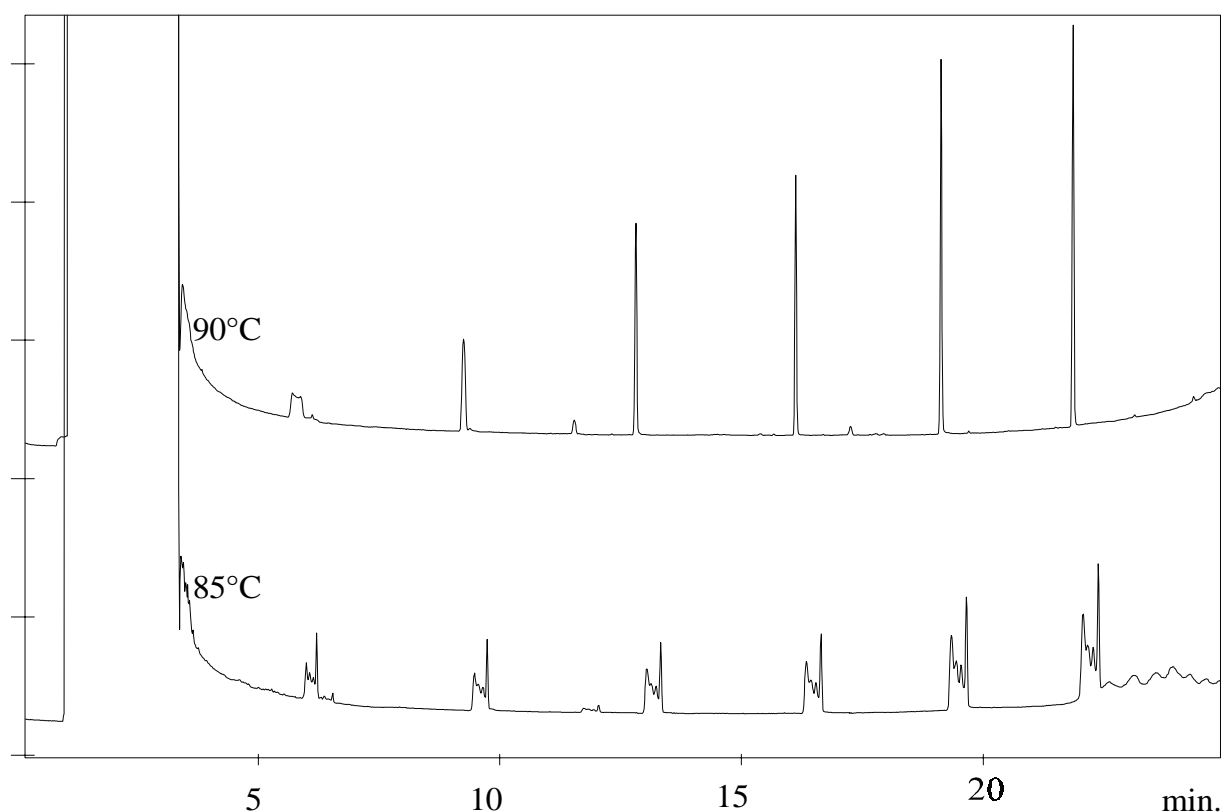


Abbildung 19: Chromatogramme eines Alkanstandards bei 2 verschiedenen Aufgabetemperaturen.

Bei 90°C ergaben sich Chromatogramme, bei denen nur noch der flüchtigste Analyt (Decan) verbreitert erschien.

Zur Kalibrierung wurde die Schleife mit der SPE-Kartusche durch eine Probeschleife aus Edelstahl ersetzt. Damit konnten Standardlösungen in Hexan injiziert werden.

Das System zeigte für die als Standard eingesetzten n-Alkane eine ausgezeichnete Standardabweichung von 2-3,5%. Zur Überprüfung der Desorptionseffizienz wurden in Hexan gelöste Standards in die Packung der SPE-Kartusche injiziert. Nach dem Verdampfen des Hexans wurden die beladenen Kartuschen in die Aufgabeschleife eingesetzt und mit je 120 µl Hexan desorbiert. Die Wiederfindung lag zwischen 97,9 und 103,3% bei einer Standardabweichung von 4,5 %. Mit diesem System wurde im Anschluß der Gehalt

organischer Stoffe des im Arbeitskreis produzierten und verwendeten Reinstwassers überprüft.

#### 5.2.2.4. Überwachung einer Reinstwasseranlage

Zur Überprüfung der Wiederfindung und der Nachweisgrenzen über den gesamten Prozess wurden 1000 ml Wasser mit Hexan 3mal ausgeschüttelt. Diese Probe wurde zur Entfernung von Hexanresten kurz aufgekocht. Anschließend wurden 100 ml der Wasserprobe mit je 0,5, 5 und 50 ng eines in Methanol gelösten Alkanstandards versetzt und sofort über die Kartusche gegeben. Nach dem Trocknen im Stickstoffstrom wurden die Kartuschen in das Aufgabesystem eingesetzt und mit 120 µl Hexan desorbiert. Die Wiederfindung lag für die einzelnen Alkane zwischen 96,1 und 105,3 bei einer Standardabweichung von 5 %. Die Nachweisgrenze liegt für die Einzelsubstanzen bei 250 pg C/l.

Die Reinstwasseranlage (Millipore) besteht aus einem Vorratsbehälter, einer Umwälzpumpe und 3 Reinigungspatronen. Während des Untersuchungszeitraums waren 2 Patronen mit Mischbettionentaucherharz und eine Patrone mit Aktivkohle zur Reduktion organischer Verunreinigungen befüllt. Der Vorratsbehälter wird durch die hauseigene Anlage zur Produktion von vollentsalztem Wasser befüllt. Damit sich keine Verunreinigungen in stehendem Wasser anreichern können, wird das System nach jeweils einer halben Stunde für jeweils 15 min. umgepumpt. Die SPE-Kartuschen wurden direkt an den Entnahmeschlauch angeschlossen und durch die Pumpe des Systems beladen. Der Fluß wurde dabei durch die Stellung des Entnahmeventils auf ca 10 ml/min. begrenzt. Der Ablauf führte in einen 100 ml Meßzylinder. Dadurch konnte die entnommene Menge kontrolliert werden. Nach Ende der Extraktion wurde der Füllstand im Meßzylinder kontrolliert und als Aufgabevolumen notiert. Die Kartuschen wurden für 30 min. im Stickstoffstrom (100 ml/min.) getrocknet und anschließend mit 120 µl Hexan Ultrapure (Merck, Darmstadt) direkt auf die Trennsäule desorbiert. Die Ergebnisse wurden auf das Aufgabevolumen korrigiert.

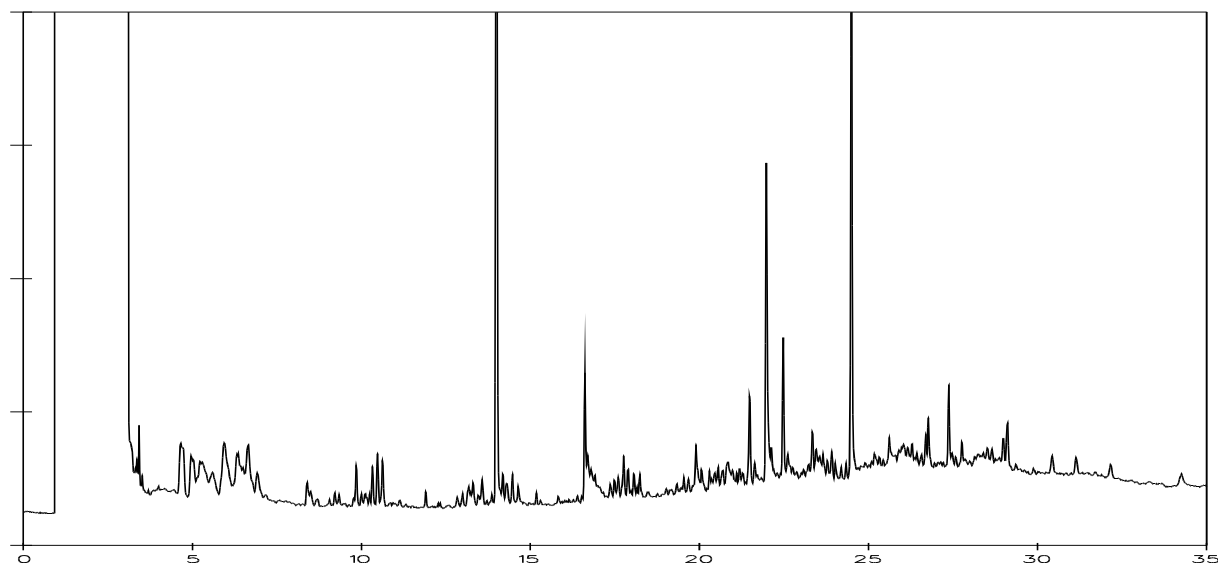


Abbildung 20: Typisches Chromatogramm der Verunreinigungen in dem untersuchten Reinstwasser. 50 ml Reinstwasser auf Sep-Pak C18 angereichert, im Stickstoffstrom 30 min. getrocknet, mit 120  $\mu$ l n-Hexan Ultrapure (Merck, Darmstadt) desorbiert.

Für die Untersuchung wurde die Summe aller Peaks gegen eine Kalibrierung mit Decan in Hexan als  $\mu$ g Kohlenstoff/Liter Wasser ausgewertet.

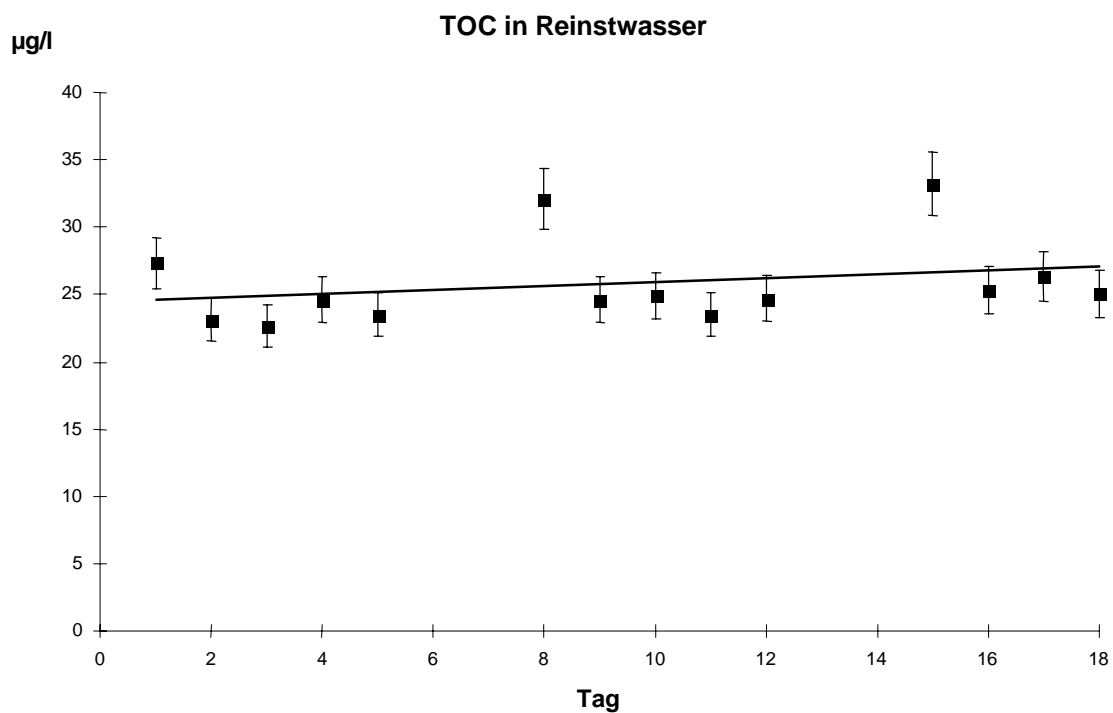


Abbildung 21: Organische Spurenverunreinigungen in Reinstwasser.

Die Werte lagen zwischen 23 µg/l und 34 µg/l. Dabei war auffällig, daß die Werte immer am Montag gegenüber den restlichen Wochentagen erhöht waren. Da das System über eine Zeitschaltuhr immer wieder umgewälzt wurde, kann es sich nicht um eine Akkumulation von Verunreinigungen durch im Reinigungssystem stehendes Wasser handeln. Mögliche Ursache könnte das Wachstum von Mikroorganismen sein. Diese könnten sich in dem nicht mitgespülten Entnahmeschlauch über das Wochenende vermehren. Durch die Entnahme von Wasser während der Arbeitszeit wird diese zusätzliche Verunreinigung dann wieder entfernt. Eine andere Möglichkeit ist die Kontamination des Entnahmeschlauchs durch eindiffundierte Stoffe aus der Umgebungsluft.

## 5.3. Verfahren für korrosive Chemikalien

### 5.3.1. Einengen kleiner Probevolumina

Die durch SPE oder Mikro-LLE gewonnenen Extrakte sind für eine Analyse auf dem gaschromatographischen System HP 5890/FID zu verdünnen. Dieses System erlaubt nur eine Injektion von einigen  $\mu\text{l}$  Probe. Die Extrakte mußten daher eingedampft werden. Zum Eindampfen wurden 2 verschiedene Verfahren eingesetzt.

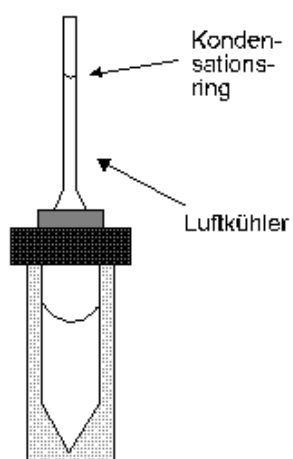
#### 5.3.1.1. Offene Verdampfung unter Inertgasfluß

Bei dieser Technik wird die Probe in ein tariertes Spitzbodengefäß gefüllt und in einem Heizblock temperiert. Durch eine Kanüle wird während der Verdampfung ein Stickstoffstrom von ca. 10 ml/min in das Gefäß geleitet. Der Stickstoffstrom verdrängt das verdampfte Lösemittel aus dem Gefäß und verhindert Kontaminationen durch die Außenluft. Es wird fast bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 100  $\mu\text{l}$  Hexan aufgenommen. Anschließend wird das Gefäß ausgewogen.

Die Verdampfung von 5 ml ist mit dieser Methode in ca. 30 min. abgeschlossen. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß leichtflüchtige Analyten teilweise durch Coevaporation verlorengehen. Bei den untersuchten Analyten gingen die Alkane bis Hexadecan und Dimethylphthalat teilweise verloren.

#### 5.3.1.2. Verdampfung unter Rückfluß

Bei diesem Verfahren<sup>30</sup> wird die Lösung in einem Spitzkolben mit angeschmolzenem Luftkühler in einem thermostatisierten Wasserbad destilliert. Das Gefäß wird so im Wasserbad positioniert, daß sich der Ring des kondensierten Lösemittels im oberen Drittel des Luftkühlers befindet. Es wird so lange erhitzt, bis sich kein Lösemittel mehr am Boden des Gefäßes befindet. Anschließend wird das Gefäß mit Wasser abgekühlt und ausgewogen. Abweichend von dieser Methode wurden Spitzbodengefäße mit aufgeschraubtem Luftkühler benutzt und in einem elektrisch beheizten Aluminiumblock temperiert.



Die Verdampfung von 5 ml Hexan dauert ca 4 Stunden. Alle Analyten mit einem Siedepunkt über dem des Hexans werden vollständig wiedergefunden.

Diese Methode wurde vor allem zum Eindampfen der Extrakte aus der Mikro-LLE benutzt.

Abbildung 22: Spitzbodengefäß mit Luftkühler zum Eindampfen verdünnter Extrakte.

### 5.3.2. Festphasenextraktion (SPE)

Für die Experimente mit der SPE wurde Carbopack B als Festphase gewählt. Extraktionsäulen aus Glas wurden mit je 100 mg Carbopack B (40-60 mesh) zwischen 2 Fritten aus PTFE (alle Supelco) gepackt. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde parallel eine Kartusche mit der häufig verwendeten Phase RP18 (Waters 100 mg) beladen. Die Resultate wurden untereinander und mit den Ergebnissen einer flüssig/flüssig-Extraktion verglichen. Die Extraktion wurde folgendermaßen durchgeführt: 50 ml Probe wurden mit 5 ml Hexan versetzt und für 30 min. geschüttelt. Das Hexan wurde abgetrennt und in einem 5 ml Spitzbodengefaß unter Stickstoff auf 200 µl eingengt.

Die Probe war in allen Fällen verdünnte HCl (pH 1). Um eine blindwertfreie Probe zu erhalten, wurde 1l HCl 4x mit je 50 ml Hexan extrahiert. Anschließend wurde die Probe unter einem Stickstoffstrom von 100 ml/min kurz aufgekocht, um das restliche Hexan auszutreiben. Die Probe wurde in 100 ml Portionen aufgeteilt und mit je 1 µl einer Aufstocklösung von n-Alkanen (je 1 mg/ml in Ethanol) und Phtalaten (je 0,5 mg/ml in Methanol) versetzt. Dies ergab in der Probe eine Konzentration von je 10 ng/ml der einzelnen Alkane und je 20 ng/ml der einzelnen Phtalate. Die Lösungen wurden geschüttelt und sofort verarbeitet.

Die Durchführung der SPE umfaßte folgende Schritte:

- Spülen der Kartusche mit 2\*1 ml Hexan
- Spülen mit 2\*1 ml Methanol
- 100 ml Probe durchsaugen (10 ml/min)
- Nachspülen mit 2\*2 ml Aqua Tridestillada
- Im Stickstoffstrom (50 ml/min.) 30 min. trocknen
- Elution mit 2\*100 µl Hexan

Es wurden jeweils 3 Experimente durchgeführt. Die erhaltenen Extrakte wurden on column injiziert. Der Detektor war ein FID. Die Resultate sind in der folgenden Abbildung (23) dargestellt, die Zahlenwerte finden sich im Anhang, Kapitel 8.2.1..



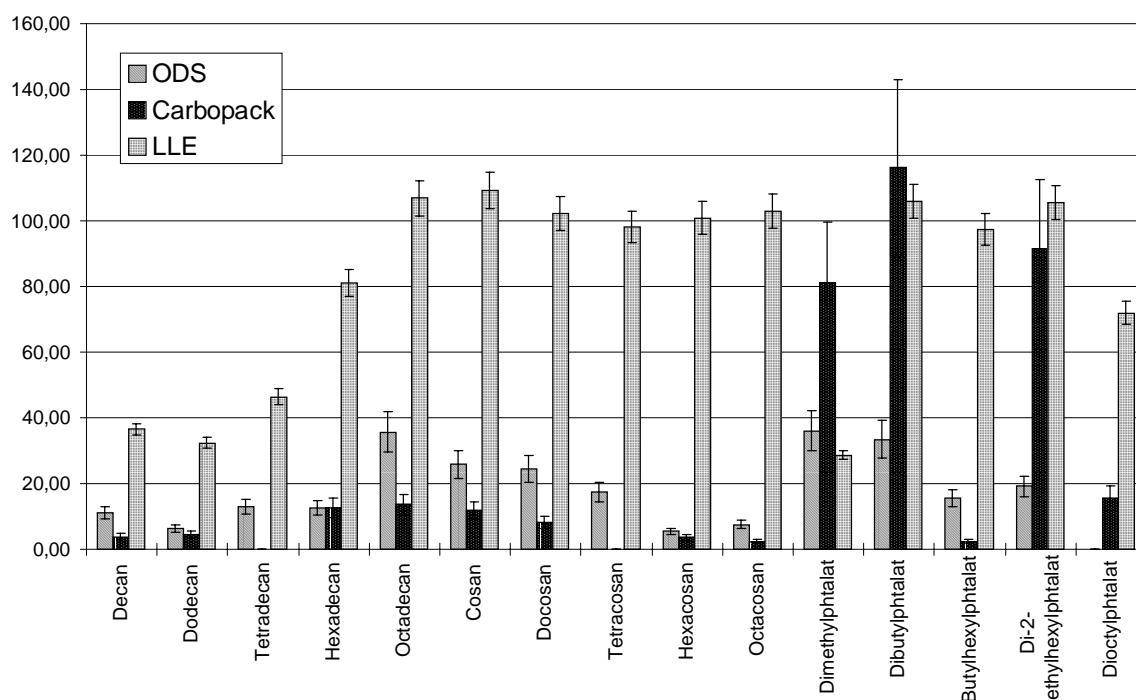


Abbildung 23: Wiederfindung von Alkanen und Phthalaten in Extraktionsexperimenten mit LLE und SPE mit Octadecyl-Phase (ODS) und Carbo-pack B.

Die Wiederfindung lag bei den SPE-Experimenten mit 0-35,7% der eingesetzten Alkane extrem niedrig. Die Phthalate hatten eine etwas höhere Wiederfindung, vor allem, wenn Carbo-pack B als Festphase eingesetzt wurde. Zugleich entsprach auch die Reproduzierbarkeit mit 17-24% bei den SPE-Experimenten nicht den Anforderungen. Bei den LLE-Experimenten wurden dagegen die meisten eingesetzten Substanzen mit annähernd 100% wiedergefunden. Die schlechtere Wiederfindung der Alkane bis Hexadecan und des Diethylphthalats ist auf Verluste durch Coevaporation während des Eindampfens der Extrakte von 5 ml auf 200 µl zurückzuführen. Als Ursache der Minderbefunde bei den SPE-Experimenten wurde die Adsorption der Analyten an der Gefäßwand vermutet. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt.

Hierfür wurde das vorherige Experiment mit Carbo-pack B wiederholt. Die Kartusche wurde mit Hexan eluiert und das Eluat auf 200 µl eingengt. Anschließend wurde das Gefäß, in dem sich die ursprüngliche Probe befand, mit 2 ml Hexan ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit wurde ebenfalls auf 200 µl eingengt. Die durch die Festphase extrahierte Probe wurde 30 min. mit 5 ml Hexan geschüttelt, das Hexan abgetrennt und auf 200 µl eingengt. Alle 3 aufgefangenen Fraktionen wurden anschließend analysiert. In der extrahierten Probe wurden keine Analyten gefunden.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung (37) dargestellt. Dabei wurden die gefundenen Analytmengen aus der Probenflasche und dem Eluat aufsummiert dargestellt und mit den Ergebnissen der LLE einer identischen Probe verglichen.

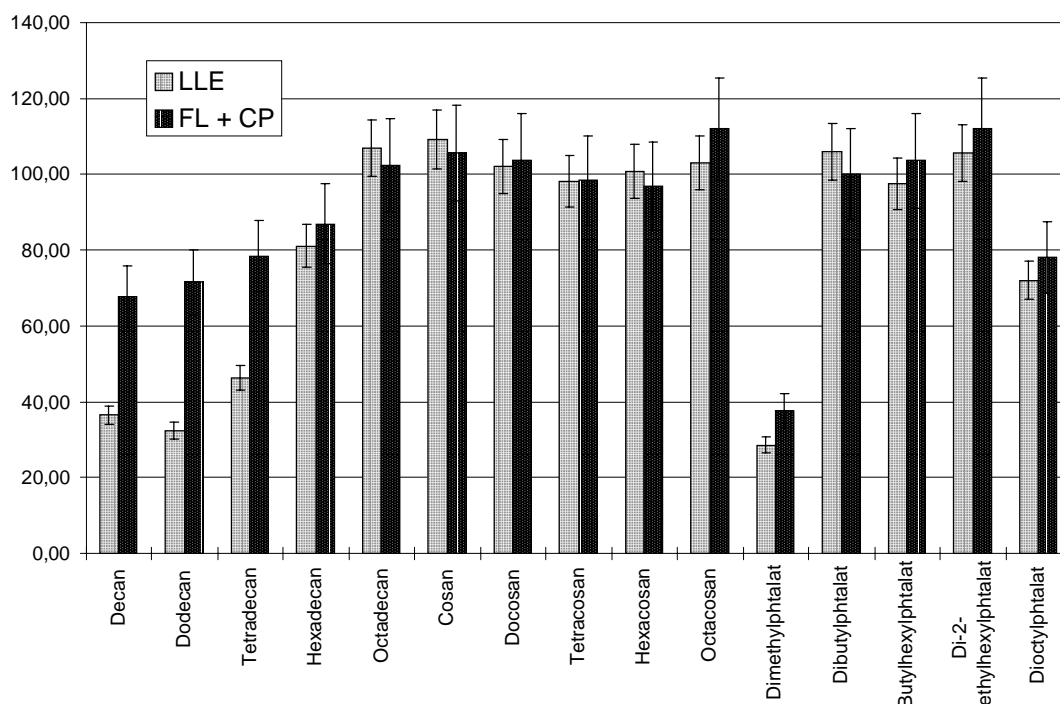


Abbildung 24: Wiederfindung der Analyten aus LLE-Extraktion/Carbopack und Rest aus Probeflasche(FL + CP)

Die im ersten Experiment nicht gefundenen Analyten konnten vollständig wiedergefunden werden. Dabei befand sich der Hauptteil der Analyten in der Probeflasche. Somit ist Wandadsorption der Grund für die mangelnde Wiederfindung.

Wandadsorption im Probegefäß kann unter Umständen durch die Zugabe eines organischen Lösemittels zur Probe verhindert werden. Deshalb wurde das Experiment mit wachsenden Anteilen von Methanol in der Probe wiederholt. Dabei konnte keine Konzentration gefunden werden, bei der die Analyten vollständig aus die Extraktionskartusche gelangen und von der SPE-Phase extrahiert werden. Während für Konzentrationen bis 15% Methanol der größte Teil der Analyten noch in der Flasche gefunden wurde, konnte die SPME-Phase die Analyten bei noch höheren Methanolkonzentrationen nicht mehr extrahieren. Statt dessen wurden in der Probeflasche wie im Extrakt zunehmend aus dem verwendeten Methanol stammende Verunreinigungen gefunden. Ein Versuch mit Ethanol als Lösevermittler erbrachte keine besseren Ergebnisse. Die Versuche mit Lösevermittlern wurden daher abgebrochen.

### 5.3.3. Flüssig/flüssig Mikroextraktion (Mikro-LLE)

Das größte Problem der traditionellen flüssig/flüssig-Extraktion für die Spurenanalyse besteht darin, daß es nur selten gelingt, die Analyten durch die Extraktion genügend anzureichern. Die gewonnenen Extrakte müssen durch Eindampfen weiter angereichert werden. Dieser Schritt ist nicht nur zeitaufwendig, er führt auch zu Verlusten leichtflüchtiger Analyten und eventuell zu einer Kontamination der Probe durch in der Umgebungsluft enthaltene Stoffe.

Die Ursache für den Einsatz großer Lösemittelvolumina (mindestens einige Milliliter) liegt nicht an unzureichender Verteilung in die organische Phase. Die meisten Analyten besitzen Verteilungskoeffizienten, die das Arbeiten mit weit geringeren Volumina zuließen. Es ist jedoch schwierig, so kleine Lösemittelvolumina vom großen Überschuß der wäßrigen Phase abzutrennen.

Die in den Experimenten mit der LLE gefundenen Analyten besitzen Verteilungskoeffizienten  $>1000$ . Damit liegt das Extraktionsgleichgewicht auch bei 1000fachem Überschuß an Probenvolumen gegenüber dem Lösemittelvolumen noch eindeutig auf der Seite des Lösemittels.

Wenn es also gelingt, ein sehr kleines Lösemittelvolumen vom Überschuß an wäßriger Phase abzutrennen, können hohe Anreicherungsfaktoren bereits durch die Extraktion erreicht werden.

Apparaturen zur Extraktion mit Mikrovolumina von Lösemitteln sind in der Literatur bekannt. Die meisten setzen jedoch ein Lösemittel voraus, das dichter als Wasser ist. Dies sind vor allem halogenierte Kohlenwasserstoffe und  $\text{CS}_2$ . Zur Verwendung als Lösemittel für die Gaschromatographie sind aber gesättigte Kohlenwasserstoffe besser geeignet. Diese sind weniger dicht als Wasser.

Eine für kleine Lösemittelvolumina geeignete Extraktionsapparatur<sup>29</sup> wurde für diese Arbeit so weiterentwickelt, daß sie auch für Mikrovolumina geeignet war. Dieses Extraktionsgefäß besitzt einen langen Hals mit einem Innendurchmesser von 8 mm und eine seitliche Durchführung für einen Glasstab, der den Extrakt in den Hals verdrängen kann. Dort wird der Extrakt mit einer Spritze entnommen. Der Gefäßinhalt wird während der Extraktion mit einem Magnetrührstab durchmischt.

---

<sup>29</sup> Prof. Dr. Dünge, Universität Mainz, persönliche Mitteilung

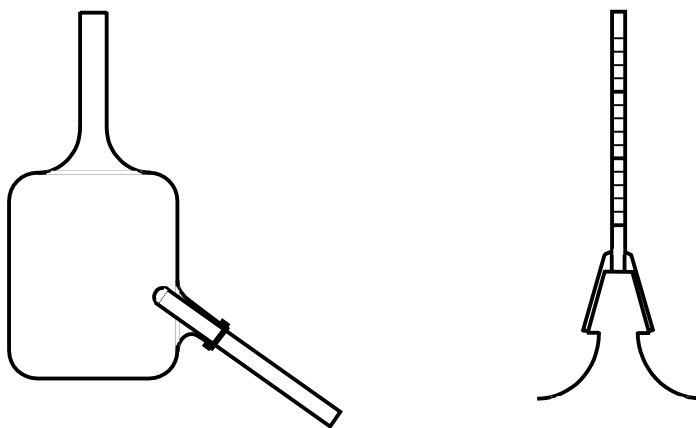


Abbildung 25: Links: Ursprüngliches Extraktionsgefäß; Rechts: Modifizierter Gefäßhals

Der relativ weite Hals des Gefäßes erschwert die Entnahme kleiner Extraktvolumina. In einen engen Hals kann aber die Probe nur mittels einer Spritze eingefüllt werden. Deshalb wurde an das Gefäß ein Normschliff (NS 14,5, innen) angesetzt. Dieser hat einen Innendurchmesser von 8 mm, so daß sich die Probe auch ohne Trichter einfüllen läßt. Dieser Schliff wird während der Extraktion mit einer Schliffkappe verschlossen. Um den Extrakt zu entnehmen, wird die Schliffkappe durch ein graduiertes Kapillarrohr (Innendurchmesser 2 mm) ersetzt. Die Graduierung ermöglicht es, Lösemittelverluste zu quantifizieren. Mit diesem Kapillarrohr können Volumina von 100 µl ohne Verluste entnommen werden.

Es wurden Extraktionsgefäße mit 100 ml und 200 ml Fassungsvermögen hergestellt.

Aufgrund der hohen Verteilungskoeffizienten der Analyten ist eine vollständige Extraktion schon in einem Extraktionsschritt zu erwarten. In der Praxis erwiesen sich jedoch die resultierenden Extraktionszeiten bei einer einzelnen Extraktion mit 2 Stunden als zu lang. Statt dessen wurde in 3 Stufen mit je 500 µl Hexan für je 10 min. extrahiert. Auf diese Weise konnten die Proben innerhalb von ca 40 min. extrahiert werden. Die Extrakte wurden vereinigt und mit der in Kapitel 5.3.1.2. beschriebenen Technik eingedampft. Es wurden 5 µl On-Column auf das Analysensystem 3 aufgegeben. Die Wiederfindung der Analyten lag zwischen 97 und 110 % bei einer Standardabweichung von <5%. Die Nachweisgrenze für einzelne Substanzen liegt bei 7,5 ng C/l für die 100 ml-Gefäße und 4,0 ng C/l für die 200 ml-Gefäße.

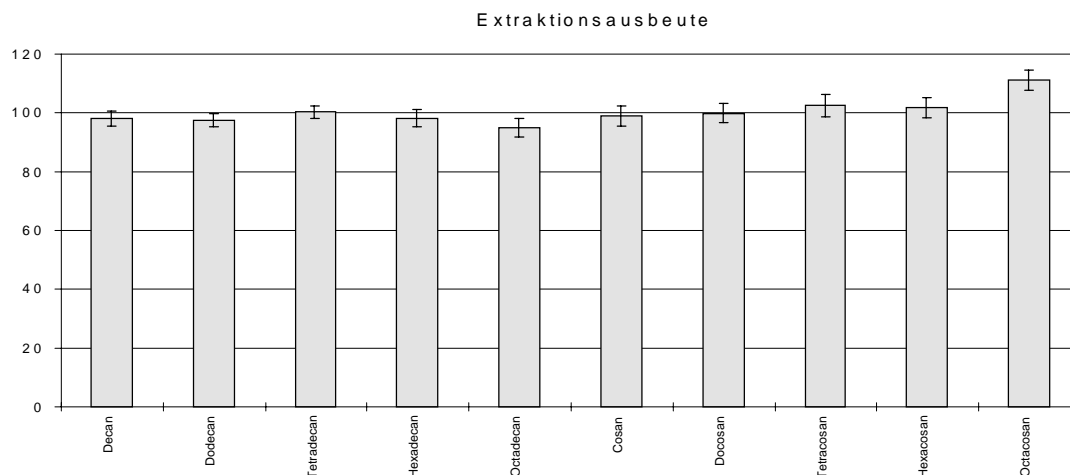


Abbildung 26: Extraktionsausbeute der Micro-LLE mit anschließendem Einengen des Extrakts unter Rückfluß. 200 ml 2N NaOH mit 3\*0,5 ml Hexan je 10 min. extrahiert, Extrakte vereinigt und unter Rückfluß auf 165 µl eingengt und ausgewogen. Injektion 5 µl on column. Mittelwert aus 4 Wiederholungen.

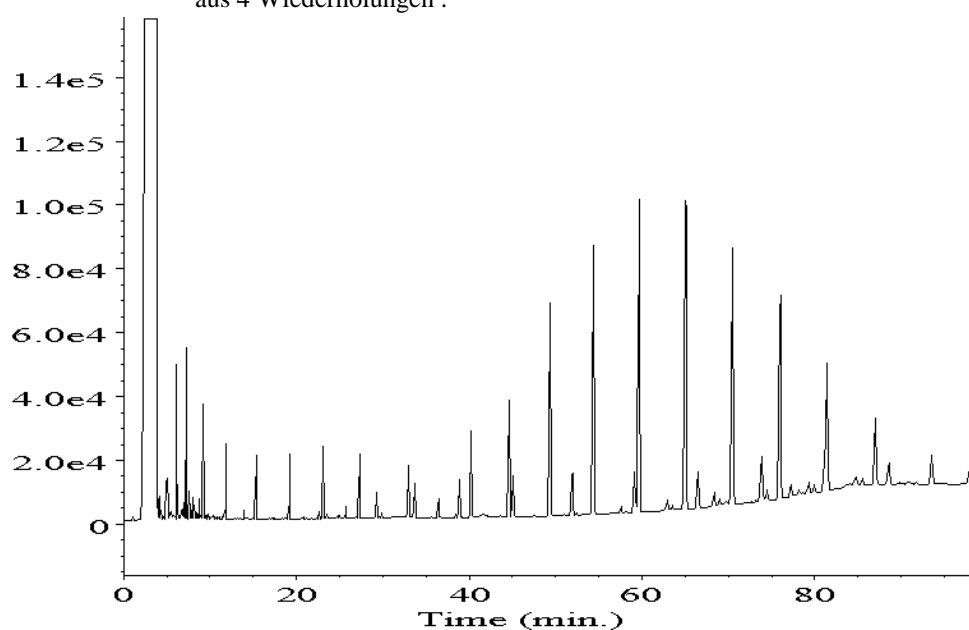


Abbildung 27: Chromatogramm einer mit der Mikroextraktion angereicherten Probe von 37% HCl. Temperaturprogramm: 2 min. 60°C, 2,5°C/min. auf 300°C, 10min. 300°C.

Das Chromatogramm einer mit der Mikroextraktion und anschließendem Eindampfen unter Rückfluß angereicherten Probe von 37% (w/w) HCl zeigt eine homologe Reihe von n-Alkanen sowie einige iso-Alkane.

Obwohl die Mikro-LLE sich sehr gut für eine quantitative Erfassung organischer Stoffe in Säuren eignet, ist der Zeit- und Arbeitsaufwand bei manueller Bearbeitung noch zu hoch für eine direkte Überwachung. Eine Automatisierung dieser Methode ist möglich. Das zeitaufwendige Eindampfen der Extrakte läßt sich durch die Aufgabe großer Probevolumina vermeiden. Bis zu einem Volumen von 25 µl wurden solche Aufgaben mit dem analytischen System 2 problemlos durchgeführt. In dieser Arbeit wurde die Mikroextraktion vor allem eingesetzt, um die Ergebnisse der nachfolgenden Experimente mit der SPME zu bestätigen.

### 5.3.4. Festphasenmikroextraktion (SPME)

#### 5.3.4.1. Versuche mit durch Pyrolyse erzeugten Kohlenstoffschichten

Eine Möglichkeit der Erzeugung von dünnen Schichten aus Kohlenstoff ist die Pyrolyse von Kunststoffschichten. Untersucht wurden die Resultate der Pyrolyse von 2 kommerziell erhältlichen SPME-Phasen und selbsterzeugten Schichten aus Polystyrol. Die Apparatur zur Erzeugung von Schichten aus Polystyrol wurde aus einem T-Stück für die Chromatographie (Valco, Schweiz) hergestellt.

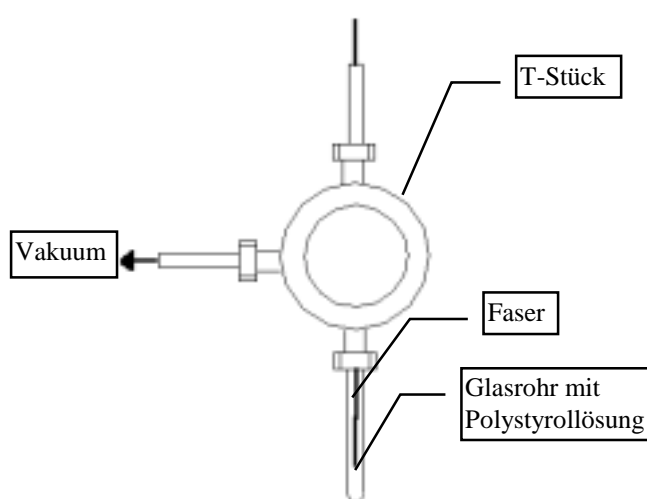


Abbildung 28: Apparatur zur Beschichtung von Quarzfasern

Die Polystyrolschichten wurden wie folgt hergestellt. Eine Quarzfaser wurde mit der oberen Verschraubung in die Beschichtungsapparatur eingespannt. Eine 20% w/w Lösung von Polystyrol in Toluol wurde in die Beschichtungsapparatur gefüllt und das Toluol durch Anlegen von Vakuum verdampft. Dabei blieb eine Schicht von Polystyrol auf der Quarzfaser zurück.

Die auf diese Weise beschichteten Fasern sowie je eine Faser mit den Phasen Styrol/Divinylbenzol und Polyacrylat (Beide von Supelco, Deisenhofen) wurden in einem Rohrfen im Stickstoffstrom bei 1000°C pyrolysiert.

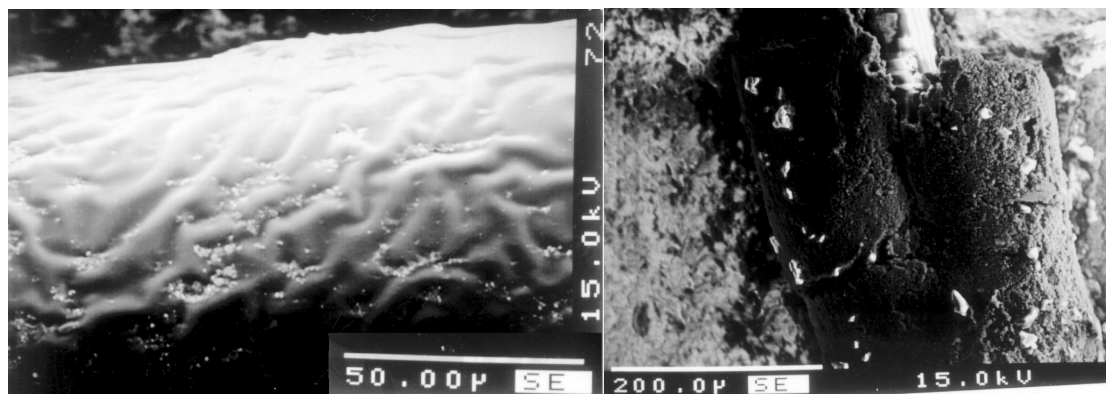


Abbildung 29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von: Links: Durch Pyrolyse aus Polyacrylat hergestellte Schicht. Rechts: Durch Pyrolyse von Styrol-Divinylbenzol hergestellte Schicht, während der Präparation zerbrochen.

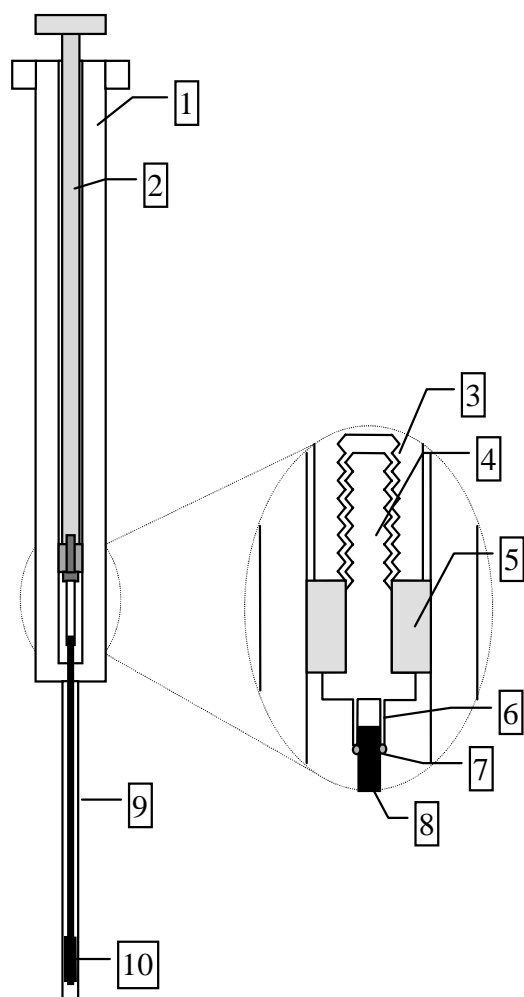
Die auf diese Weise hergestellten Fasern erwiesen sich jedoch als ungeeignet. Die Schichten aus Polystyrol wurden während der Pyrolyse vollständig abgebaut. Die aus Styrol/Divinylbenzol hergestellten Schichten erwiesen sich als zu empfindlich. Sie zerbrachen meist schon bei der Pyrolyse, spätestens jedoch bei der Adsorption aus einer gerührten Lösung. Die Kohlenstoffschicht aus der Pyrolyse von Polyacrylat war stabil, zeigte aber praktisch keine Extraktion von Analyten.

### 5.3.4.2. Graphitstäbe als SPME-Phasen

Die Versuche mit der SPE zeigten schon, daß als SPME-Phase für eine korrosive Matrix nur Adsorbentien aus Kohlenstoff in Frage kommen. Bisher sind nur wenige Anwendungen mit auf Kohlenstoff basierenden Adsorbentien bekannt. Diese wurden bereits im Grundlagenteil aufgeführt. Von diesen Adsorbentien schienen für die ersten Versuche die aus Graphit bestehenden Bleistiftminen für die zu untersuchenden Analyten am besten geeignet.

#### 5.3.4.2.1. Konstruktion der Aufgabeeinheit

Für die Anwendung der Bleistiftminen als SPME-Phasen mußte ein geeigneter Faserhalter entwickelt werden. Dieser wird im Folgenden beschrieben.



Der Faserhalter besteht aus einer modifizierten 250 µl gasdichten Spritze (1, Hamilton 1725) mit einer auswechselbaren Kanüle (10, Hamilton KF 722, auf 40 mm gekürzt). Die Teflondichtung auf der Spitze des Kolbens (2) wurde entfernt und die Halterung der Dichtung abgeschnitten. In den Kolben wurde ein Loch gebohrt und ein Gewinde (3) hineingeschnitten. Die Halterung (4) für die Bleistiftminen wurde aus Edelstahl (V2A) gefertigt. An die Halterung wurde ein kurzes Stück Kapillarrohr (6) mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm und einem Außendurchmesser von 0,5 mm gelötet. Die Bleistiftmine (7) wurde mit temperaturbeständigem Polyimidkleber (Restek) in der Kapillare verklebt. Ein kurzes Stück Teflonschlauch (5) mit einem Innendurchmesser von 1,3 mm und einem Außendurchmesser von 2,3 mm dichtet den Innenraum des Faserhalters ab.

Abbildung 30: Faserhalter für Bleistiftminen als SPME-Phase. Gesamtansicht und Ausschnittsvergrößerung. Erläuterungen im Text neben der Abbildung.



### 5.3.4.2.2. Ergebnisse

Mit diesem Faserhalter und Bleistiftminen (Staedtler 0,3 mm HB) wurden Extraktionsversuche durchgeführt. Die Polymerschicht der Minen wurde durch Eintauchen in gerührtes Acetonitril für eine Stunde entfernt. Die Ergebnisse der Extraktion wurden mit denjenigen einer 30  $\mu$ m Methylsilikonphase (Supelco) verglichen. Die Probe war ein Gemisch aus mit PFBHA derivatisierten Aldehyden.

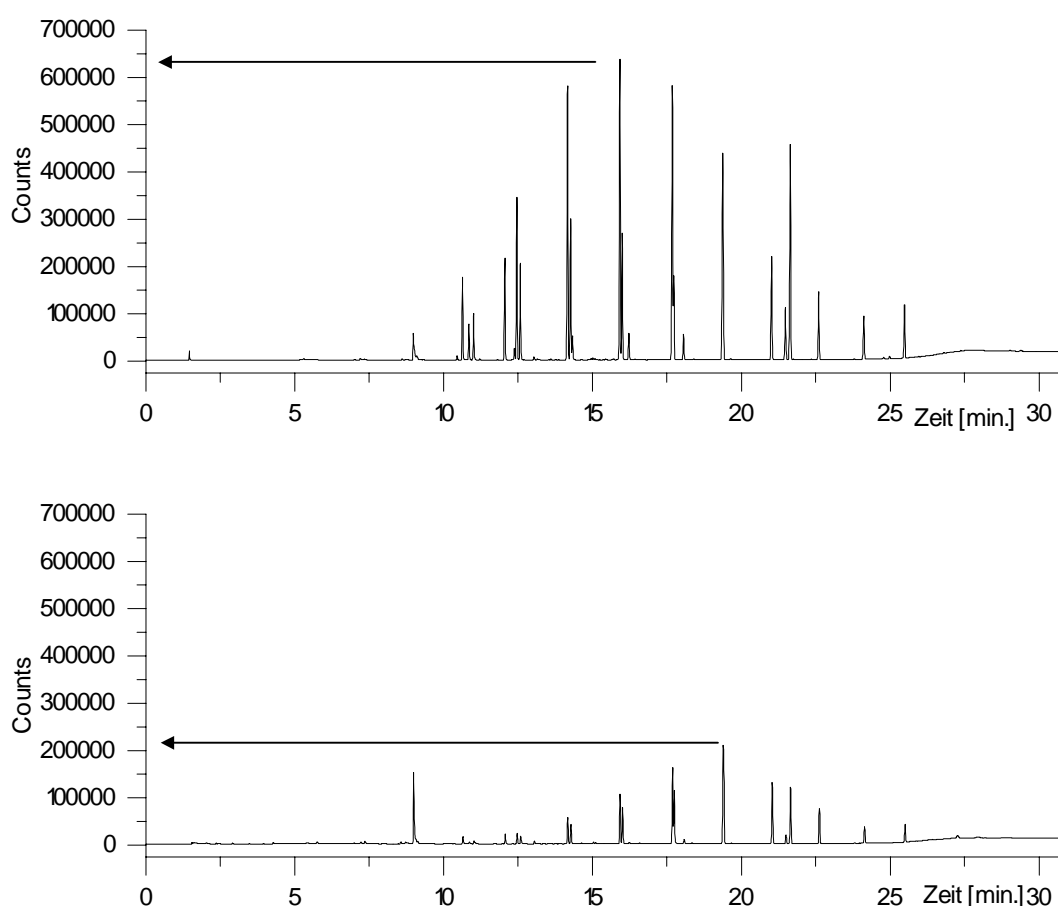


Abbildung 31: Oben: Extrahiert mit 30  $\mu$ m Methylsilicon. Unten: Extrahiert mit Bleistiftmine HB.

Die Graphitphase extrahiert deutlich weniger der Analyten als die Methylsilikonphase. Außerdem werden bei der Graphitphase Analyten mit höherem Molekulargewicht bevorzugt extrahiert.

Der Grund für dieses Extraktionsverhalten könnte die niedrige Oberfläche des Graphitstabs sein. Die Silikonphase extrahiert nach dem Prinzip der Verteilung, es steht ein Volumen von

0,22 µl Siliconphase zur Verfügung. Dagegen extrahiert die Graphitphase nach dem Prinzip der Adsorption; nur die Oberfläche von ca 19 mm<sup>2</sup> steht zur Verfügung.

Wenn diese Annahme zutrifft, sollten sich die Extraktionsergebnisse bei einer Erhöhung der Oberfläche verbessern. Es wurde daher versucht, die Oberfläche des Graphitstabs durch Schleifen mit einer Läppfolie mit einer Körnung der Schleifkörper von 30 µm zu erhöhen. Diese Versuche erbrachten jedoch keine eindeutigen Ergebnisse.

Ein zweiter Grund könnte in der Konstruktion des Faserhalters liegen. Wenn die Kanüle des Faserhalters in den heißen Injektor des Gaschromatographen eingestochen wird, beginnt sich die Phase aufzuheizen, bevor sie aus der Kanüle geschoben wird. Ein Teil der Analyten könnte bereits jetzt von der Phase desorbiert und durch den Überdruck im Injektor in den oberen, kalten Teil des Faserhalters gespült werden. Hier würden die Analyten wieder auf dem Graphitstab adsorbieren und könnten nicht mehr in den Injektor überführt werden.

Selbst wenn die Analyten im heißen Injektor wieder desorbiert werden, können sie nur durch Diffusion in den Trägergasstrom gelangen. Bevorzugt werden sie jedoch in noch kälteren Zonen kondensieren.

Um diese Frage zu klären, wurde eine Injektion in einen temperaturprogrammierbaren Injektor durchgeführt. Dieser ist während des Einstechens der Kanüle kalt und wird, erst nachdem die Phase dem Gasstrom ausgesetzt wurde, aufgeheizt.

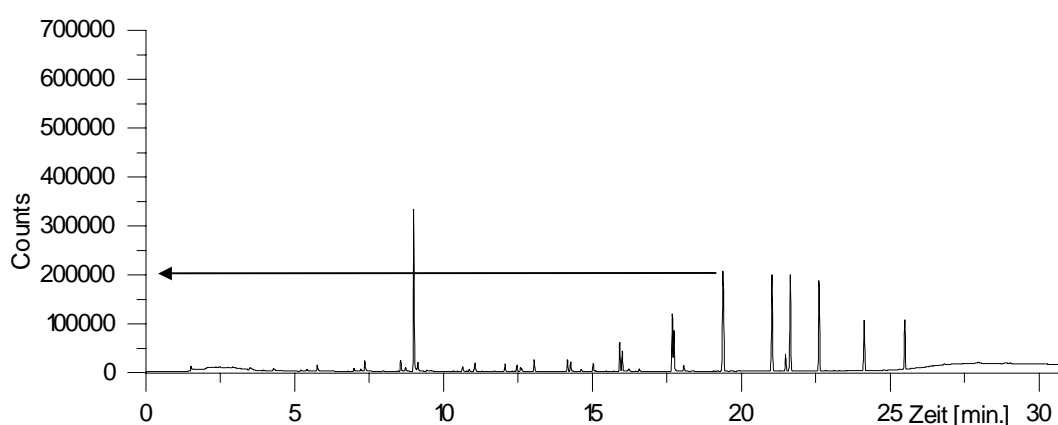


Abbildung 32: Graphitphase mit PTV-Injektion. Analysesystem 2.

Bei dieser Injektionsmethode zeigen sich tatsächlich bessere Ergebnisse. Die niedrigsiedenden Analyten werden besser der Analyse zugeführt. Die extrahierte Menge bleibt jedoch klein gegenüber der Extraktion mit der 30 µm Methylsilikonphase.

Daraus kann geschlossen werden, daß die einseitige Bevorzugung der höhersiedenden Analyten teilweise ein durch die Konstruktion des Faserhalters bedingtes Artefakt darstellt. Ganz kann der Effekt damit jedoch nicht erklärt werden, da auch bei der PTV-Injektion leichtflüchtige Analyten schlecht erfaßt wurden. Hier muß die geringe Oberfläche des massiven Graphitstabs eine entscheidende Rolle spielen.

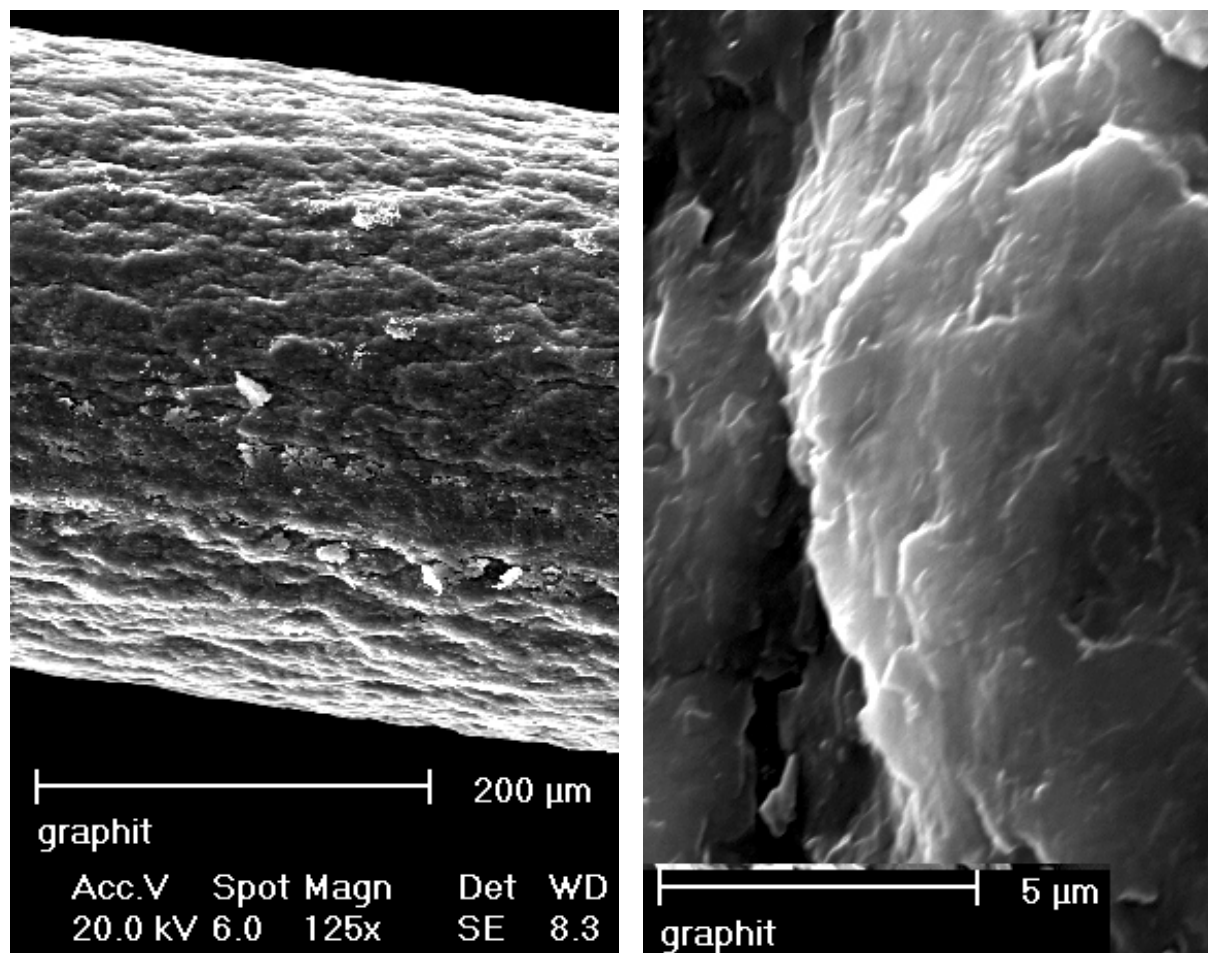


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Bleistiftmine Staedtler HB in 2 verschiedenen Vergrößerungen nach Entfernen der Polymerschicht mit Acetonitril. Die Oberfläche läßt sich durch Schleifen kaum noch vergrößern.

Anhand der obenstehenden Abbildung kann man erkennen, daß die Oberfläche der Bleistiftmine schon Oberflächenstrukturen in derselben Größenordnung wie die Schleifkörper einer 30 µm Läppfolie aufweist. Durch Schleifen kann die Oberfläche daher nicht wesentlich erhöht werden. Der Graphitstab ist massiv und innerhalb der Auflösungsgrenzen porenfrei.

Da es durch Modifikation der Bleistiftmine nicht gelang, die Oberfläche signifikant zu erhöhen, wurde eine Beschichtung der Mine mit Kohlenstoffadsorbentien erwogen.

Außer gepulvertem Graphit kommen für die Beschichtung noch andere Kohlenstoffadsorbentien in Frage. Zur Extraktion organischer Verbindungen aus wäßrigen Lösungen werden folgende Adsorbentien eingesetzt:

- Aktivkohle
- graphitierte Ruße
- Kohlenstoffmolekularsiebe

Aktivkohle eignet sich jedoch wegen der chemischen und topologischen Uneinheitlichkeit nicht für die Thermodesorption. Kohlenstoffmolekularsiebe haben chemisch und topologisch einheitliche Oberflächen, adsorbieren die zu untersuchenden Verbindungen jedoch so stark, daß sie bei den möglichen Injektortemperaturen nicht mehr desorbiert werden können.

Die graphitierten Ruße, unporöse Partikel mit einheitlicher Oberfläche, werden in der Gaschromatographie sowohl zur Anreicherung und Thermodesorption als auch als stationäre Phase eingesetzt. Aufgrund ihrer Eigenschaften schienen sie für den gewünschten Einsatz geeignet.

Graphitierte Ruße sind mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche erhältlich. Unter den erhältlichen Materialien wurde Carbopack B (Supelco) mit einer spezifischen Oberfläche von 100 m<sup>2</sup>/g ausgewählt. Dieses Material wird erfolgreich für die Anreicherung aus Luft und Wasserproben sowie die anschließende Thermodesorption von Analyten im interessierenden Molekulargewichtsbereich eingesetzt.

### 5.3.4.3. Beschichtung von Graphitstäben

#### 5.3.4.3.1. Vorbereitung der Beschichtung

Carbopack B wird nur in Korngrößen von 60 - 120 mesh angeboten. Dies entspricht 0,25 - 0,125 mm Korngröße. Die fertig beschichtete Faser darf aber aus technischen Gründen nicht dicker als 0,5 mm werden. Die Träger für die Beschichtung haben im Falle der Graphitträger schon einen Durchmesser von 0,3 mm, die Quarzträger von 0,11 mm. Um die Forderung nach einem Außendurchmesser der fertigen SPME-Phasen von <0,5 mm einzuhalten, kann also höchstens eine einschichtige Belegung stattfinden. Wegen der Heterogenität des Materials wäre eine solche Schicht ungleichmäßig und kaum reproduzierbar. Diese Partikel sind daher für eine Beschichtung der Fasern zu groß.

Betrachtet man die Partikel unter einem Mikroskop, so kann man erkennen, daß sich diese großen Partikel aus kleineren Partikeln mit einer Größe von  $\approx 0,5 \mu\text{m}$  zusammensetzen. Diese Größe ist zur Erzeugung dünner Schichten geeignet. Die zwischen den kleinen Partikeln freibleibenden Hohlräume bilden die Poren der großen Partikel.

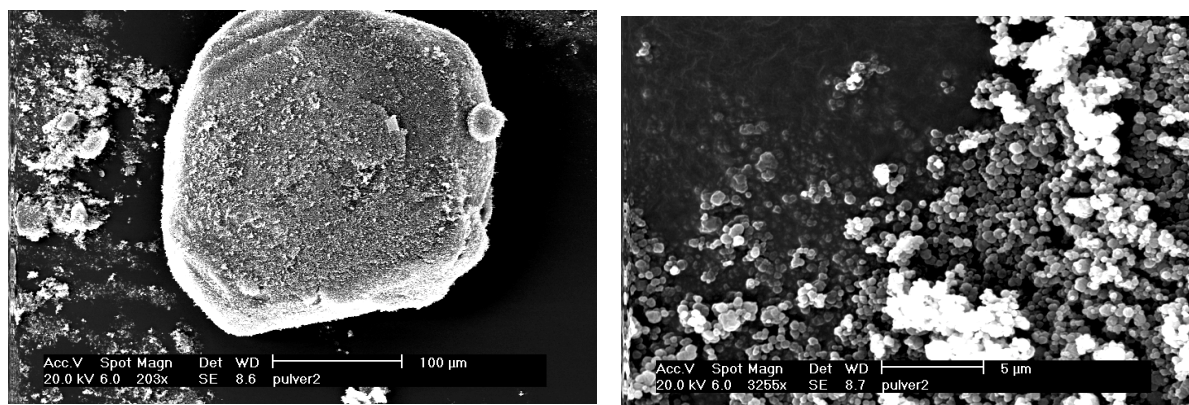


Abbildung 34: Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Partikel von Carbopack B. Rechts: Oberfläche desselben Partikels, vergrößert.

Eine Zerlegung der großen Partikel bei gleichzeitiger Erhaltung der kleinen Partikel durch mechanische Verfahren kam nicht in Frage, da sonst die weichen Partikel völlig zerstört würden. Die Einwirkung von Ultraschall auf eine Aufschlämmung der Partikel in einem zur Übertragung der Ultraschallenergie geeigneten Lösemittel könnte jedoch die porösen großen Partikel von innen aufbrechen, ohne die massiven kleinen Partikel zu zerstören. Dazu muß dieses Lösemittel die Oberfläche der Kohlenstoffpartikel so gut benetzen, daß die Poren mit dem Lösemittel gefüllt werden. Daher kommen nur organische Lösemittel in Frage. Die

ersten Versuche wurden mit Methanol als Lösemittel durchgeführt. Carbopack B wurde in ein 2 ml Probegefäß gegeben und 1 ml Methanol zugesetzt. Anschließend wurde das Gefäß in einem Ultraschallbad behandelt. Es war deutlich zu sehen, daß die Partikel zu kleineren Teilchen zerlegt wurden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, daß die kleinen Partikel die Zerlegung intakt überstanden haben. Die Partikel wurden für diese Aufnahmen auf einen Graphitträger aufgebracht und so vermessen. Für die Untersuchung der zerlegten Partikel wurde die Aufschlämmung auf den Graphitträger aufgetropft, das Methanol wurde verdampft und die Probe anschließend vermessen.

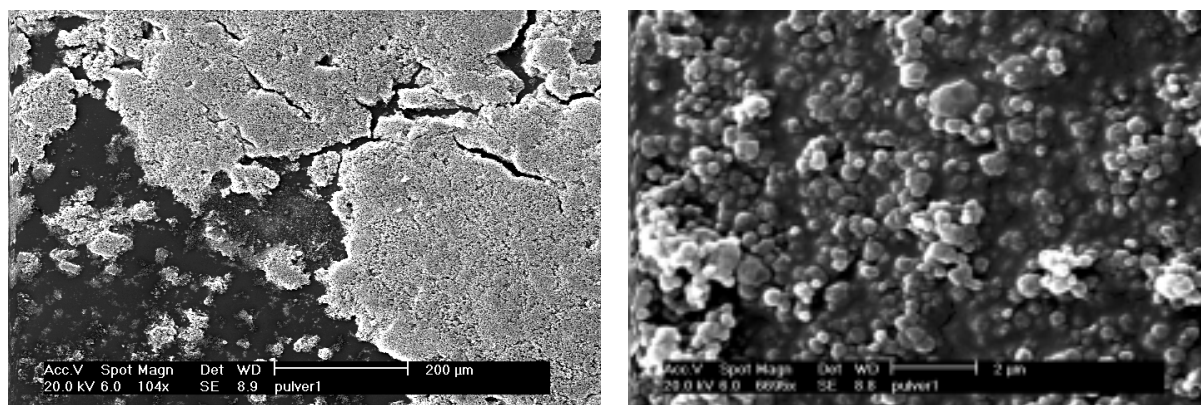


Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Carbopack B. Links: Partikel nach Zerlegung mit Ultraschall in Methanol, Methanol wurde vor der Aufnahme abgedampft. Rechts: Wie links, vergrößert.

Die in Methanol aufgeschlämmten Partikel sedimentieren wegen der hohen Dichtedifferenz zwischen Methanol und Carbopack B schnell. Dennoch konnte mit dieser Aufschlämmung erstmals eine Bleistiftmine durch mehrfaches Eintauchen in die Aufschlämmung mit Carbopack B beschichtet werden. Die Beschichtung war jedoch sehr ungleichmäßig. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Aufschlämmung zu stabilisieren.

### 5.3.4.3.2. Stabilisierung der Aufschlammung

Für eine gleichmäßige Beschichtung ist eine zeitlich beständige und homogene Aufschlammung nötig. Eine homogene Aufschlammung kann prinzipiell auf verschiedene Weise erzeugt werden:

- Rühren
- Hohe Viskosität des Lösemittels
- Gleiche Dichte des Lösemittels und der Partikel.

Das Rühren der Aufschlammung kann Sedimentation verhindern, sofern die Dichtedifferenz zwischen Lösemittel und Partikel nicht zu hoch ist. Andererseits können die schnell bewegten Partikel auch wieder abrasiv auf eine bereits bestehende Beschichtung wirken. Zudem wird dann die angeströmte Seite bevorzugt beschichtet. Eine solche Bevorzugung könnte jedoch durch Drehen der zu beschichtenden Faser aufgehoben werden.

Eine hohe Viskosität verlangsamt die Sedimentation der Partikel. Diese Technik wird erfolgreich beim Packen von Trennsäulen für die Flüssigchromatographie eingesetzt. Die hohe Viskosität würde jedoch auch den Transport der Partikel zum Träger verzögern. Zudem sind hochviskose Lösemittel gewöhnlich auch schwer flüchtig, die Beschichtung kann also nur langsam abtrocknen. Aus diesen Gründen wurde diese Möglichkeit verworfen.

Eine gleiche oder zumindestens ähnliche Dichte von Lösemittel und Partikeln kann die Sedimentation über lange Zeiträume verhindern. Ein Lösemittel mit hohem Molekulargewicht, aber mit einem kleinen Molekül, kann einen relativ niedrigen Siedepunkt und eine niedrige Viskosität aufweisen. Diese Kombination stellt den für die Beschichtung günstigsten Fall dar.

Aus diesen Umständen erschien es als beste Lösung, ein Lösemittel mit möglichst ähnlicher Dichte zu verwenden und sich die Option des Rührens offenzuhalten. Weitere Kriterien bei der Auswahl des Lösemittels waren ein niedriger Siedepunkt, um das Trocknen der beschichteten Faser zu beschleunigen, eine niedrige Viskosität und eine möglichst niedrige Toxizität.

Der Hersteller der Partikel macht nur Angaben über die Schüttdichte des Materials. Daher wurde die Dichte von Graphit als Dichte des Materials angenommen. Graphit hat, je nach



Herkunft, eine Dichte<sup>30</sup> von 2,1-2,3, Reinstgraphit hat eine Dichte<sup>31</sup> von 2,265. Eine so hohe Dichte bei gleichzeitig niedriger Viskosität besitzen nur wenige Lösemittel. In Frage kommen vor allem die kurzkettigen bromierten Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 3: Eigenschaften verschiedener Lösemittel im Vergleich zu Graphit. Viskositätsdaten nach Beilstein, außer<sup>1</sup> nach Landolt-Börnstein 2/5a, alle anderen Daten nach Merck Katalog 1999. n.b.: Keine Daten auffindbar.

Substanz	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Siedepunkt °C	Viskosität gcm/s	Gefahr
Graphit	<b>2,3-2,4</b>			
Methanol	<b>0,792</b>	<b>64,9</b>	<b>0,06/20°C</b>	<b>T</b>
Dibrommethan	<b>2,18</b>	<b>131</b>	<b>0,0173/20°C</b>	<b>T</b>
Bromchlorethan	<b>1,73</b>	<b>107</b>	<b>n.b.</b>	<b>T</b>
Bromdichlormethan	<b>1,98</b>	<b>90</b>	<b>0,088/15°C<sup>1</sup></b>	<b>T</b>
Bromoform	<b>2,88</b>	<b>149</b>	<b>0,0202/20°C</b>	<b>T</b>
Bromtrichlormethan	<b>2,01</b>	<b>103</b>	<b>0,024/0°C</b>	<b>Xn</b>
Chlordibrommethan	<b>2,45</b>	<b>120</b>	<b>n.b.</b>	<b>Xn</b>
Dibrommethan	<b>2,49</b>	<b>96</b>	<b>0,01341/0°C</b>	<b>Xn</b>

Von den in der Tabelle aufgeführten Lösemitteln wurde Dibrommethan für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Für Dibrommethan sprechen die geeignete Dichte, eine recht niedrige Viskosität, ein niedriger Siedepunkt sowie die geringe Toxizität. Die Aufschlämmung aus durch Ultraschall zerlegtem Carboxypack B und Dibrommethan blieb über einen Zeitraum von mindestens 36 Stunden stabil.

<sup>30</sup> CD Römpp Chemie Lexikon Version 1.0, 1995, Stuttgart/New York



#### 5.3.4.3.3. Erste Beschichtungsexperimente und Ergebnisse

Als nächster Schritt wurde versucht, eine stabile Schicht aus Partikeln auf eine Bleistiftmine aufzutragen. Dazu wurde die Aufschlämmung aus Dibrommethan und durch Ultraschall zerlegtem Carbopack B in einem ersten Experiment auf eine Bleistiftmine aufgetropft, das Dibrommethan wurde an der Luft abgedampft. Die getrockneten Partikel blieben dabei als Schicht auf der Graphitoberfläche zurück.

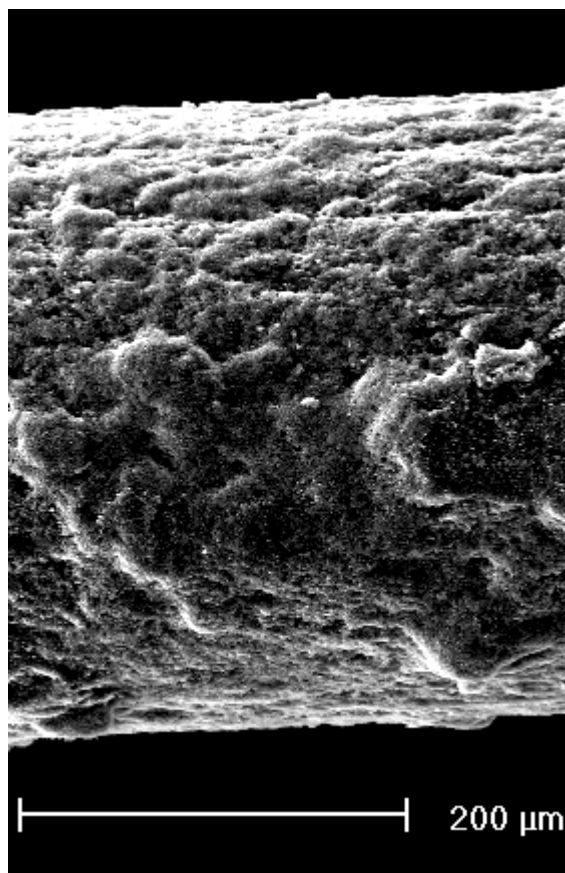


Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bleistiftmine mit aufgetropfter Beschichtung. Beschichtet wurde mit Carbopack B in Methanol.

Die Beschichtung ist jedoch sehr ungleichmäßig. Um eine gleichmäßigere Beschichtung zu erhalten, wurde die Bleistiftmine ca 100mal von Hand in die Aufschlämmung aus Dibrommethan und Carbopack B getaucht und wieder herausgezogen. Zwischen dem Eintauchen wurde jeweils abgewartet, bis das Dibrommethan auf der Bleistiftmine abgetrocknet war. Auf diese Weise konnten Schichten erzeugt werden, die die Oberfläche der Bleistiftmine vollständig bedeckten.

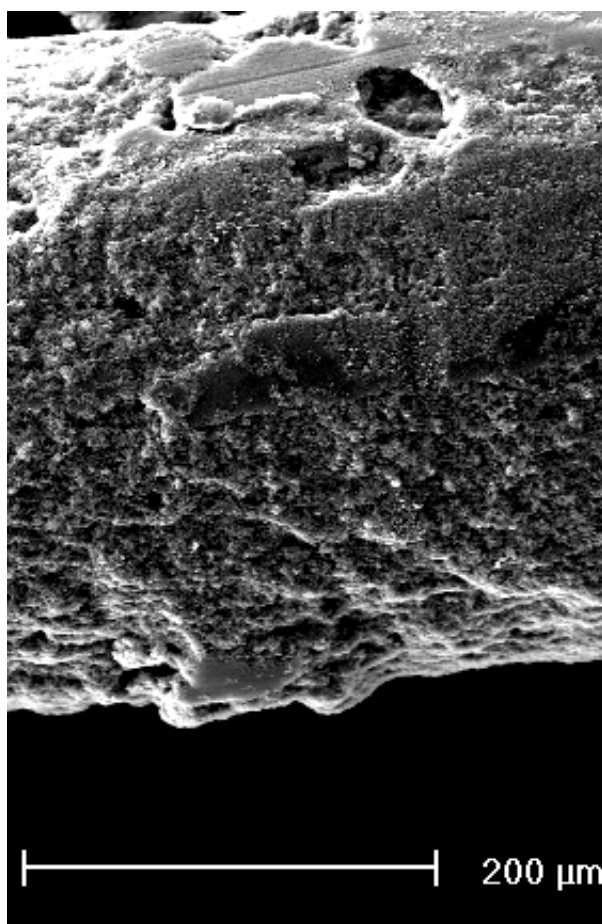


Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer durch manuelles Eintauchen hergestellten Beschichtung auf einem Graphitstab. Beschichtet mit einer mit Ultraschall behandelten Aufschlämmung von Carpack B in Dibrommethan.

Obwohl die Beschichtung ohne jedes Bindemittel auf der Graphitoberfläche haftet, ist sie stabil. Das schlagartige Erhitzen von Raumtemperatur auf 250°C im Injektor der Gaschromatographen übersteht die Beschichtung verlustfrei. Mechanisch ist sie so stabil, daß sie über die Kante eines Blattes Papier gezogen werden kann, ohne daß die Beschichtung dabei abgestreift wird. In wäßrigen Lösungen ist sie beständig. Enthält die Lösung jedoch größere Mengen organischer Lösemittel (> 5%) wird sie im Injektor durch das schlagartige Verdampfen des anhaftenden Lösemittels zerstört.

Mit den auf diese Weise hergestellten SPME-Phasen wurden Extraktionsexperimente durchgeführt. Die Probe war 5 % HCl. Für die Durchführung der Experimente wurde die HCl in ein 5 ml Spitzbodengefäß mit einem Magnetrührstab gefüllt. Das Gefäß wurde verschlossen und durch das Septum wurden mittels einer Mikroliterspritze je 5 µl einer Lösung von 1 µg/µl Phtalaten in Methanol direkt in die HCl injiziert. Die Gefäße wurden bei Raumtemperatur für eine halbe Stunde unter Rühren äquilibriert. Anschließend wurde unter Rühren 1/2 h extrahiert.

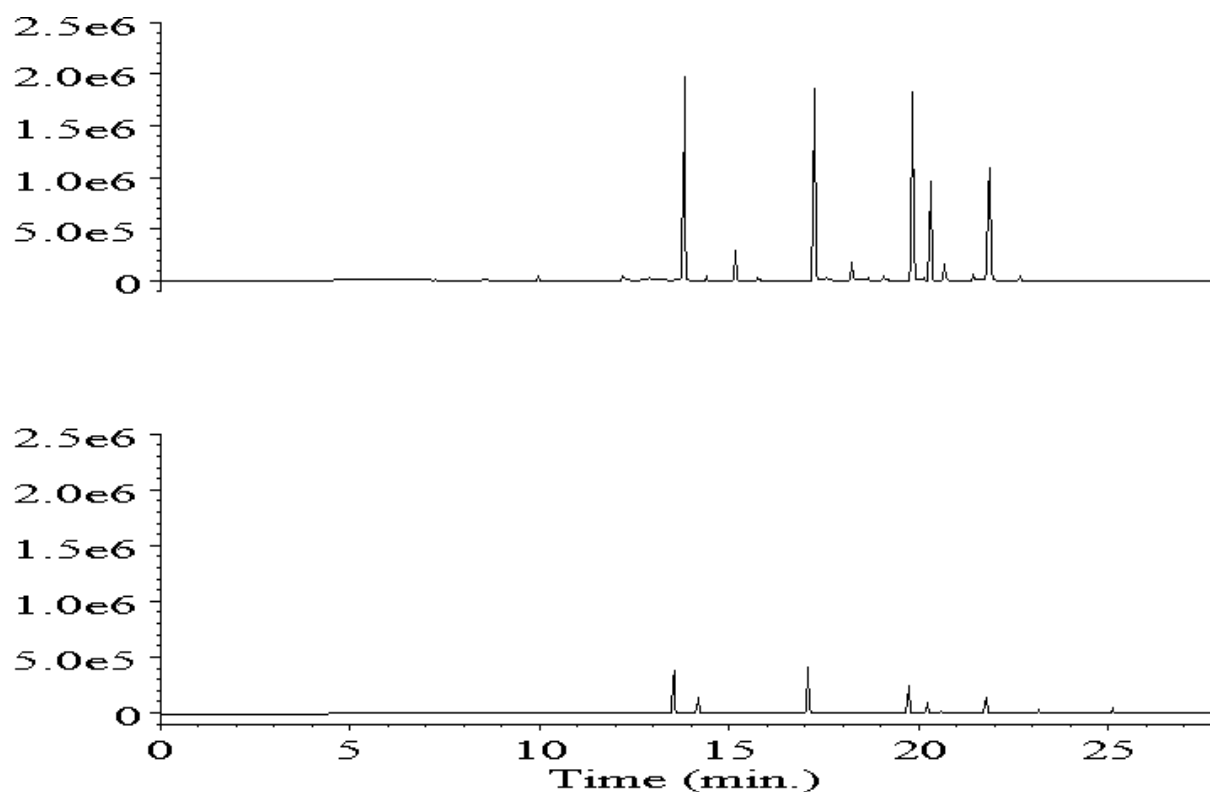


Abbildung 38: Extraktionsergebnisse einer mit Carboxpack B beschichteten Bleistiftmine im Vergleich zu einer 30 µm Methylsiliconphase. Oben: Extrahiert mit beschichteter Bleistiftmine; Unten: Extrahiert mit 30 µm Methylsiliconphase (Supelco). Probe: 5 ml 5% HCl mit je 1 µg Phthalaten in Methanol versetzt, 30 min. unter Rühren extrahiert.

Die beschichtete Bleistiftmine zeigt jetzt wesentlich bessere Extraktionsergebnisse als die von Supelco gelieferte Methylsiliconphase. Es sind nur geringe Unterschiede im Extraktionsverhalten gegenüber Analyten unterschiedlicher Siedepunkte zu erkennen. Die beschichtete Bleistiftmine scheint jedoch die höhersiedenden Phthalate etwas zu bevorzugen.

Die durch manuelles Eintauchen beschichteten Bleistiftminen waren aber nur schlecht reproduzierbar herzustellen. Daher wurde eine Apparatur entwickelt, die eine reproduzierbare automatische Beschichtung der Bleistiftminen erlaubt.

#### 5.3.4.3.4. Konstruktion der Beschichtungsapparatur

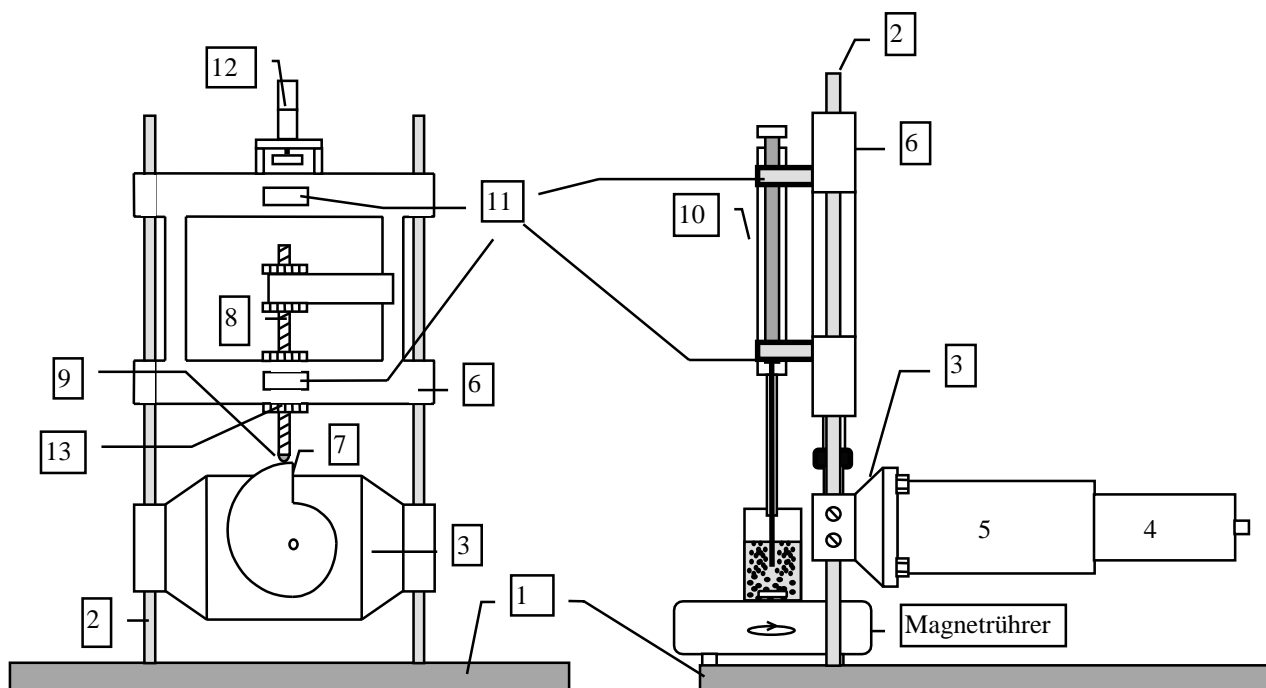


Abbildung 39: Ansicht der Beschichtungsapparatur von vorne und von der Seite. Bezeichnungen wie im Text.

Die Beschichtungsapparatur besteht aus einer Basisplatte (1) mit zwei senkrecht darauf montierten Wellen (2). Die Motorhalterung (3) ist mit einer Klemmhalterung darauf montiert. Auf dieser Motorhalterung ist von hinten ein Elektromotor (4) mit einem Getriebe (5) montiert. Der Antriebssatz ist vorne mit einer Antriebsscheibe (7) für die Bewegung des Faserschlittens (6) versehen. Diese Scheibe hat für die Beschichtung von Graphitfasern die Kontur einer Archimedes-Spirale. Es wird während einer Umdrehung der Antriebsscheibe beschichtet. Auf der Antriebswelle ist zusätzlich eine Scheibe mit einer Einkerbung montiert. Diese Einkerbung betätigt einen Mikroschalter, dessen Schaltimpulse zur Zählung der Umdrehungen der Antriebswelle dienen.

Die Höhe des Faserschlittens über der Motorhalterung wird mit Hilfe einer Gewindestange (8) eingestellt. Nach erfolgter Einstellung wird die Gewindestange mit zwei Muttern (13) auf dem Faserschlitten fixiert. Eine Halterung (14) verhindert dabei, daß sich die Gewindestange gegenüber der Antriebsscheibe verdreht. Am unteren Ende der Gewindestange ist ein Kugellager (9) auf einer Welle angebracht. Dieses Kugellager läuft auf der Antriebsscheibe. Die Drehung der Antriebsscheibe hebt den Faserschlitten an. Die in dem Faserhalter (10) montierte SPME-Faser wird mit 2 Clips (11) auf dem Faserschlitten angebracht.

Ein zweiter Elektromotor (12) mit Getriebe (1516E012S 148, Faulhaber, Schönaich) ist auf dem Faserschlitten montiert. Er dreht die Faser während der Beschichtung der Graphitfasern.

Die Beschichtungsapparatur wird von einer programmierbaren Kleinststeuerung (Siemens LOGO! 230R) kontrolliert. Diese Steuerung zählt die Umdrehungen der Antriebswelle und schaltet, entsprechend dem Betriebsmodus, die Motoren. Die genaue Verschaltung der Steuerung und das Steuerprogramm sind im Anhang 8.2.2. beschrieben.

Das Getriebe des Hauptmotors besteht aus einem Satz von Planetengetrieben mit Untersetzungen von 1:3, 1:4, 1:5 und 1:6. Diese werden für unterschiedliche Drehgeschwindigkeit zu den entsprechenden Reduziergetrieben zusammengesetzt.

Die Graphitfasern werden während einer einzigen Umdrehung der Antriebsscheibe beschichtet. In diesem Fall ist ein Getriebesatz mit der Untersetzung 1: 77760 angebracht. Unterschiedliche Drehgeschwindigkeiten werden nun durch Variation der Versorgungsspannung für den Antriebsmotor eingestellt. Das Motorlaufdiagramm ist im Anhang abgebildet.

Eine unterschiedliche Beschichtungsstärke wird über unterschiedliche Umdrehungsgeschwindigkeiten eingestellt.

### 5.3.4.3.5. Optimierung der Beschichtung

Die Bleistiftmine soll durch geschwindigkeitskontrolliertes Herausziehen aus der Aufschlämmung von ultraschallbehandeltem Carbopack B in Dibrommethan hergestellt werden. Die Hubscheibe der Beschichtungsapparatur hat die Kontur einer Archimedes-Spirale, die Beschichtung erfolgt während eines einzigen Hubes. Während des Herausziehens müssen die Partikel zu der Bleistiftmine hin transportiert werden. In ersten Experimenten wurde der Transport der Partikel der Diffusion überlassen.

Diese Experimente waren erfolglos, es kam selbst bei Ziehgeschwindigkeiten von 5 mm/h nicht zu einer geschlossenen Schicht von Partikeln auf der Bleistiftmine. Der Transport der Partikel zur Bleistiftmine muß deshalb durch Konvektion erfolgen.

Wird in das Beschichtungsgefäß ein Magnetrührstab eingebracht und mittels eines Magnetrührers gerührt, dann wird eine Schicht aus Carbopack B auf der angeströmten Seite der Bleistiftmine erzeugt. Eine wesentlich dünnere Schicht entsteht auch an der gegenüberliegenden Seite.

Um Schichten über den gesamten Umfang der Bleistiftmine zu erzeugen, wurde ein zusätzlicher Elektromotor in die Beschichtungsvorrichtung eingebaut. Dieser dreht die Bleistiftmine während der Beschichtung, damit alle Seiten der Mine angeströmt werden können. Diese Drehung muß für die Erzeugung gleichmäßiger Schichten schnell gegenüber der Hubgeschwindigkeit sein. Es wurde eine feste Geschwindigkeit von 20 Umdrehungen pro mm Hub gewählt.

Zur Trocknung der fertigen Beschichtung wurde ein Stickstoffstrom in das Beschichtungsgefäß eingeleitet. Ein Stickstoffstrom von 10 ml/min. war dabei in allen untersuchten Fällen ausreichend.

Mit dieser Einstellung gelangen geschlossene und gleichmäßige Beschichtungen bei einer Hubgeschwindigkeit von 35 mm/h.

Da die Aufschlämmung undurchsichtig ist, kann der Beschichtungsvorgang nicht direkt beobachtet werden. Es lassen sich dennoch Rückschlüsse auf den Mechanismus ziehen. Wenn die Bleistiftmine während der Beschichtung nur gedreht, jedoch nicht angehoben wird, so bildet sich nur eine ringförmige Beschichtung aus. Die resultierende Beschichtung bei dem normalen Beschichtungsprozeß ist zylindrisch. Aus diesen beiden Beobachtungen läßt sich schließen, daß die Beschichtung in einer schmalen, ringförmigen Zone stattfindet. Diese Zone bildet der Meniskus der Flüssigkeit an der Bleistiftmine. Durch die Anströmung werden

Partikel in den Meniskus gespült. Diese Zone ist im Gegensatz zur gerührten Flüssigkeit nur wenig bewegt. Das Lösemittel verdampft und läßt die Partikel auf der Graphitoberfläche zurück.

Der Kapillareffekt einer oberhalb der Beschichtungszone abgelagerten Beschichtung könnte diesen Prozeß unterstützen. Dafür spricht die Beobachtung, daß die Beschichtung erst nach einer kurzen Einlaufstrecke von ca 0,5 mm ihre endgültige Schichtdicke erreicht.

Der Beschichtungsprozeß beinhaltet als Variablen die Dichte der Aufschlämmung und die Hubgeschwindigkeit. Um ihren Einfluß zu quantifizieren, wurde ein Experiment durchgeführt. Das Design ist ein orthogonales Array mit Stern.

Die Randbedingungen des Experiments wurden aus Vorversuchen ermittelt. Diese Randbedingungen waren:

Die Rührgeschwindigkeit wurde auf die Stellung 3 eingestellt (~800 U/min.)

Ein Stickstoffstrom von 10 ml/min wird in das Beschichtungsgefäß eingeleitet.

Die Bleistiftmine wird in der Mitte zwischen Gefäßmitte und Gefäßwand plaziert.

Die Umdrehungsgeschwindigkeit wird auf 20 Umdrehungen/mm Hub eingestellt.

Die Aufschlämmung läßt sich bei Dichten von mehr als 30 mg Carbopack B/ml Dibrommethan nicht mehr effektiv rühren.

Die Schicht darf maximal 50 µm dick sein, da sie sonst nicht mehr in die Kanüle paßt.

Das Getriebe für den Hubmotor hat eine Übersetzung von 1:77760. Bei einer Versorgungsspannung des Motors zwischen 0 und 12 Volt resultiert daraus eine Hubgeschwindigkeit zwischen 0 und 184 mm/h.

Daraus ergab sich ein Array mit den Extremwerten von 10,5-90,5 mm/h Hubgeschwindigkeit und einer Dichte der Aufschlämmung von 5-25 mg Carbopack B/ml Dibrommethan. Die Optimierung erfolgt zwischen diesen Extremwerten.

Untersucht wurde die Dicke der abgeschiedenen Schicht in Abhängigkeit von den oben genannten Parametern. Dafür wurden die Bleistiftminen nach ihrer Beschichtung an 3 Stellen unter einem Mikroskop vermessen. Gemessen wurde in der Mitte des beschichteten Stücks und je 1 mm von dem Ende der Beschichtung entfernt. Die Resultate der 3 Messungen wurden gemittelt. Die Abweichung der Werte dieser 3 Punkte lag im allgemeinen unterhalb der Meßgenauigkeit von 0,5 µm.

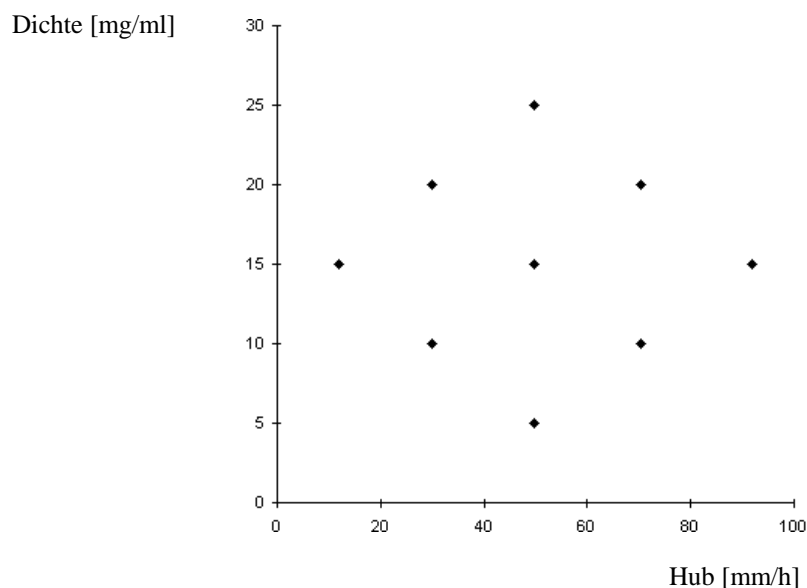


Abbildung 40: Versuchsdesign für die Optimierung der Beschichtung von Bleistiftminen mit Carbopack B. x-Achse: Hub in mm/h; y-Achse: Dichte der Aufschlämmung in mg Carbopack B/ml. Dibrommethan

Die Wertetabelle zu diesem Design und die Resultate sind im Anhang 8.2.4. aufgeführt. Die Resultate wurden zu einer Response-Fläche zusammengefaßt.

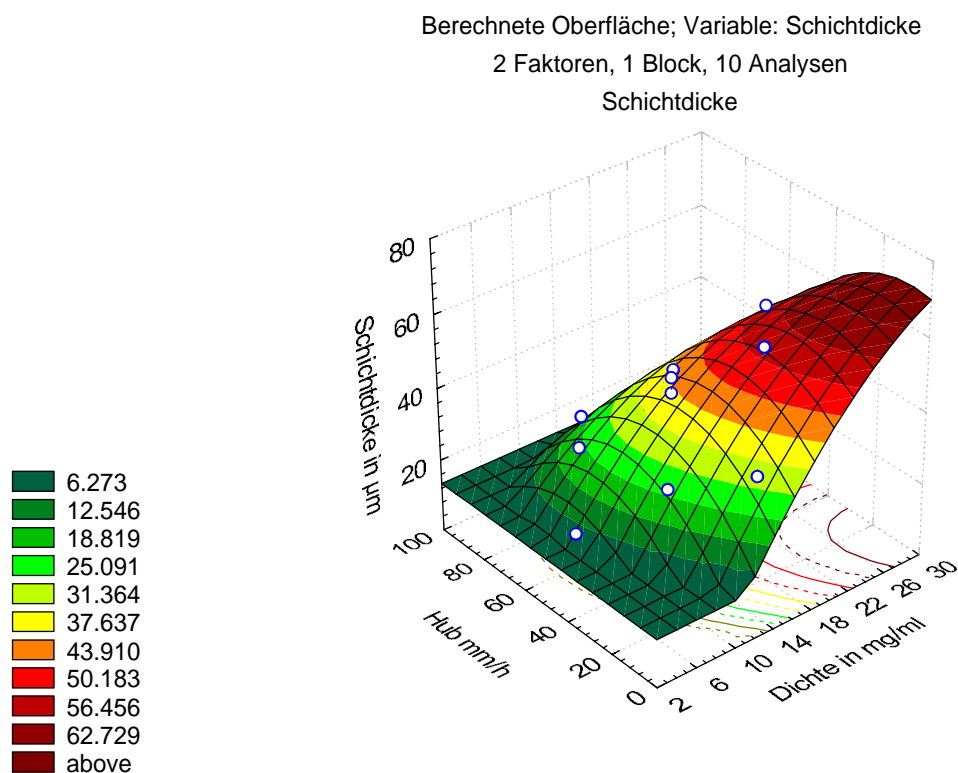


Abbildung 41: Optimierung der Schichtdicke. Response-Fläche des Experiments. Auftragung der erzeugten Schichtdicke gegen Hubgeschwindigkeit und Dichte der Aufschlämmung.



Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Beschichtung wurden die aus der Response-Fläche berechneten Werte für die Schichtdicke gegen die im Experiment gemessenen aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Beschichtung.

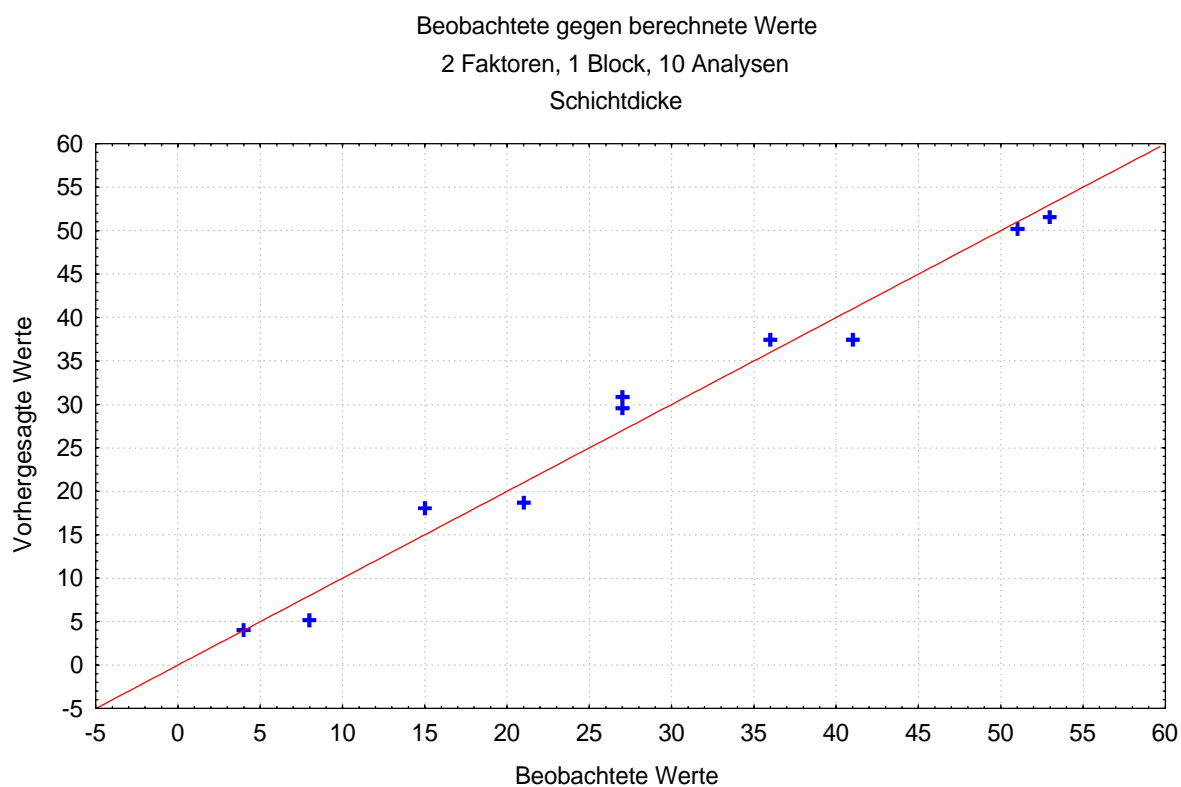


Abbildung 42: Optimierung der Beschichtung. Auftragung der gemessenen gegen die vorhergesagten Schichtdicken. Die Linie zeigt die aus der Responsefläche berechneten Werte in  $\mu\text{m}$  an, die gemessenen Einzelwerte sind als Kreuze eingetragen.

Die Standardabweichung der erzeugten Schichtdicke liegt nach diesem Experiment bei  $\pm 6,3 \%$ .

#### 5.3.4.4. Beschichtung von Quarzfasern

Bei dem Routineeinsatz der beschichteten Bleistiftminen traten jedoch Probleme auf. Die Beschichtung ist außen auf den Graphitträger aufgebracht, sie ist somit die dickste Stelle auf dem durch die gesamte Kanülenlänge reichenden Träger. Wenn nun die Kanüle geringfügig verbogen wird, kann sie mit der Beschichtung in Kontakt kommen. Geschieht dies beim Einziehen der Beschichtung in die Kanüle, entweder nach der Extraktion oder nach der Desorption, so wird die Beschichtung an der Kante der Stahlkanüle abgestreift. Die Bleistiftmine mußte daher schon nach wenigen Injektionen neu beschichtet werden. Weiter ist die Kanüle mit einem Außendurchmesser von 0,8 mm so dick, daß sie beim Durchstechen eines Septums oft Partikel aus diesem ausstanzte. Diese werden entweder in den Injektor verfrachtet, wo sie wegen ihrer hohen Adsorptivität stören, oder sie verklemmen sich in der Kanüle und beschädigen die Beschichtung. Dieser Aufwand ist für eine Routinemethode zu hoch. Es wurde daher nach einer Möglichkeit gesucht, besser geschützte Beschichtungen auf einem dünneren Träger zu erzeugen.

Die kommerziell angebotenen SPME-Phasen sind auf einen Träger aus einer Quarzfaser aufgebracht. Diese Quarzfaser mit einem Außendurchmesser von 0,1 mm wird in eine Stahlkapillare mit einem Außendurchmesser von 0,3 mm eingeklebt. Die Stahlkapillare führt durch die gesamte Länge der Kanüle, nur das Stück mit der SPME-Phase (1 cm) steht vor. Selbst mit der dicksten angebotenen SPME-Phase (0,1 mm) hat der Träger mit der Phase nur denselben Durchmesser wie die Stahlkapillare. Diese Konstruktion schützt die SPME-Phase erheblich besser als die Bleistiftmine mit ihrer Beschichtung.

Diese Überlegungen wurden zwar schon am Anfang der Arbeit mit den Bleistiftminen angestellt, es gelang aber nicht, geschlossene Schichten von Carbopack B auf Quarzoberflächen herzustellen. Die aufgetragenen Partikel fielen schon bei leichten Erschütterungen wieder von der Quarzoberfläche ab. Die Arbeiten mit Quarzträgern wurden daher zugunsten der einfacher zu beschichtenden Graphitträger eingestellt. Da aber nun bekannt war, daß geschlossene Schichten eine hohe Stabilität aufweisen und wesentlich mehr Erfahrung in der Beschichtung vorlag, wurde diese Arbeit wieder aufgenommen.

#### 5.3.4.4.1. Konstruktion des Faserhalters

Für die Beschichtungsexperimente wurden die kommerziell erhältlichen Faserhalter verwendet. Anfangs wurde die Quarzfaser mit der vorhandenen Beschichtung aus der Edelstahlkapillare entfernt, und ein ca 4 cm langes Stück einer mit Polyimid beschichteten optischen Quarzfaser ( $\varnothing$  110  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  davon Polyimidbeschichtung, FiberTech, Berlin) mit Polyimidkleber (Restek, Bad Soden) in die Kapillare eingeklebt. Die Verklebung wurde anschließend in einem Ofen bei 250°C gehärtet. Anschließend wurde die Quarzfaser auf 1 cm gekürzt und die Polyimidschicht durch Eintauchen in konzentrierte Schwefelsäure entfernt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeiten wurde die Einheit aus Kapillare und Kapillarverschraubung selbst gefertigt. Die Kapillarverschraubung wurde aus Messing gefertigt und eine Edelstahlkapillare (33 Gauge, Hamilton) daran festgelötet. Anschließend wurde diese Verbindung aus Verschraubung und Kapillare in die Kanüle eingesetzt und die Quarzfaser eingeklebt. Diese Faserhalter werden in die von Supelco vertriebene SPME-Spritze eingebaut. Dies ermöglichte auch den Einsatz des vorhandenen automatischen Probengebers für die SPME.

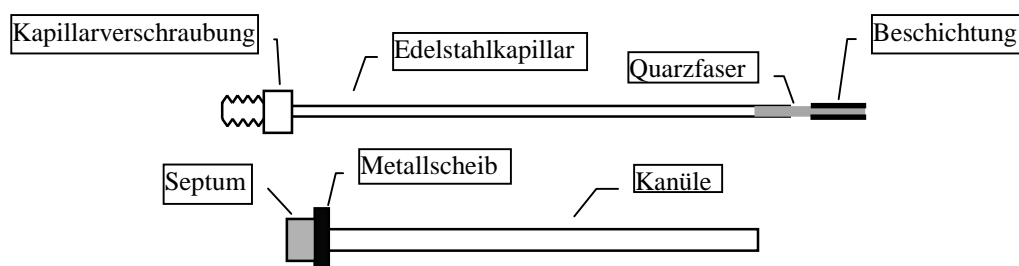


Abbildung 43: SPME-Fasereinheit der Firma Supelco

#### 5.3.4.4.2. Beschichtung der Fasern

Mit der für die Bleistiftminen entwickelten Beschichtungstechnik gelang es nicht, die Quarzfasern zu beschichten. Die Partikel hafteten nicht auf der Quarzoberfläche.

In einem weiteren Versuch wurde auf die Quarzoberfläche mit einer stark rußenden Benzinflamme eine Rußschicht aufgebracht. Die Haftung der Partikel verbesserte sich dadurch jedoch nur kurzfristig. Bei diesen Fasern wurde nur der obere Teil effektiv beschichtet. Die unteren Teile der Faser wiesen eine immer dünnere, spiralige Beschichtung auf, die schließlich ganz abbrach. Der unterste Teil blieb unbeschichtet.

Eine Versuchsreihe mit verschiedenen Rühr- und Hubgeschwindigkeiten blieb erfolglos. Selbst wenn es gelang, die Faser auf der gewünschten Länge zu beschichten, war doch die Schicht konisch geformt.

Bei Versuchen in einem ungerührten Gefäß mit mehreren, relativ schnellen Hübten der Faser blieben jedoch Partikel auf der Quarzoberfläche haften. Daher wurde die Beschichtungsapparatur so modifiziert, daß sie eine Reihe schneller Hübten ausführen konnte. Dazu wurde die Hubscheibe der Beschichtungsapparatur durch eine ovale Hubscheibe ersetzt. Die Programmierung der Steuereinheit mußte nicht geändert werden, da die Möglichkeit eines zyklischen Betriebs bei der Konstruktion mit eingeplant war.

Aus Vorversuchen ergaben sich noch weitere Änderungen.

Die Untersetzung des Getriebes wurde auf 1:1080 reduziert, die Versorgungsspannung für den Antriebsmotor wurde auf 12 Volt eingestellt. Damit ergibt sich eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 7,14 U/min. Da bei jeder Umdrehung der ovalen Hubscheibe zwei Hübten ausgeführt werden, ergibt sich eine Geschwindigkeit von 14,28 Hübten in der Minute.

Mit dieser Technik gelang es, fest haftende Schichten aus Carbopack B auf der Quarzfaser abzuscheiden.

Der Mechanismus der Beschichtung der Quarzfasern unterscheidet sich von dem der Bleistiftminen. Bei jedem Hub verbleibt ein dünner Film der Flüssigkeit mit den darin vorhandenen Partikeln auf der Faser zurück und verdampft. Am Beginn des Prozesses bleiben nur an einzelnen Stellen Partikel an der Faser haften. Diese Stellen wachsen an, bis sich eine geschlossene Schicht gebildet hat. Die Schicht ist zu diesem Zeitpunkt noch unregelmäßig. Im weiteren Verlauf des Prozesses wird die Beschichtung gleichmäßiger, da sich weitere Partikel bevorzugt in den Vertiefungen der Schicht ablagern.

#### 5.3.4.4.3. Gezielte Erzeugung unterschiedlicher Schichtdicken

In einem anschließenden Experiment wurde die Beschichtung mit 100, 200 und 300 Umdrehungen der Scheibe erprobt. Bei jeder Umdrehungszahl wurden 4 Fasern beschichtet. Die beschichteten Fasern wurden wie bei den Bleistiftminen vermessen. Die Dichte der Aufschlämmung war in allen Fällen 90 mg/ml. Alle anderen Parameter blieben gegenüber den Experimenten mit Bleistiftminen unverändert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4:

Umdrehungen	100	200	300
Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	$35\pm 2$	$78\pm 5$	$115\pm 9$

Eine lineare Regression ergab, daß die Schichtdicke mit  $y=0,4*[\text{Umdrehungen}]-4$  wächst. Damit ist es möglich, eine bestimmte Schichtdicke gezielt zu erzeugen.

Die Fasern mit einer Schichtdicke von  $35\ \mu\text{m}$  bewährten sich in ersten Versuchen so gut, daß sie für alle nachfolgenden Experimente verwendet wurden. Ihre Extraktionsergebnisse entsprechen denen der beschichteten Graphitstäbe. Die Lebensdauer war erheblich verlängert, die Fasern mußten erst nach 30-40 Injektionen ausgewechselt werden.

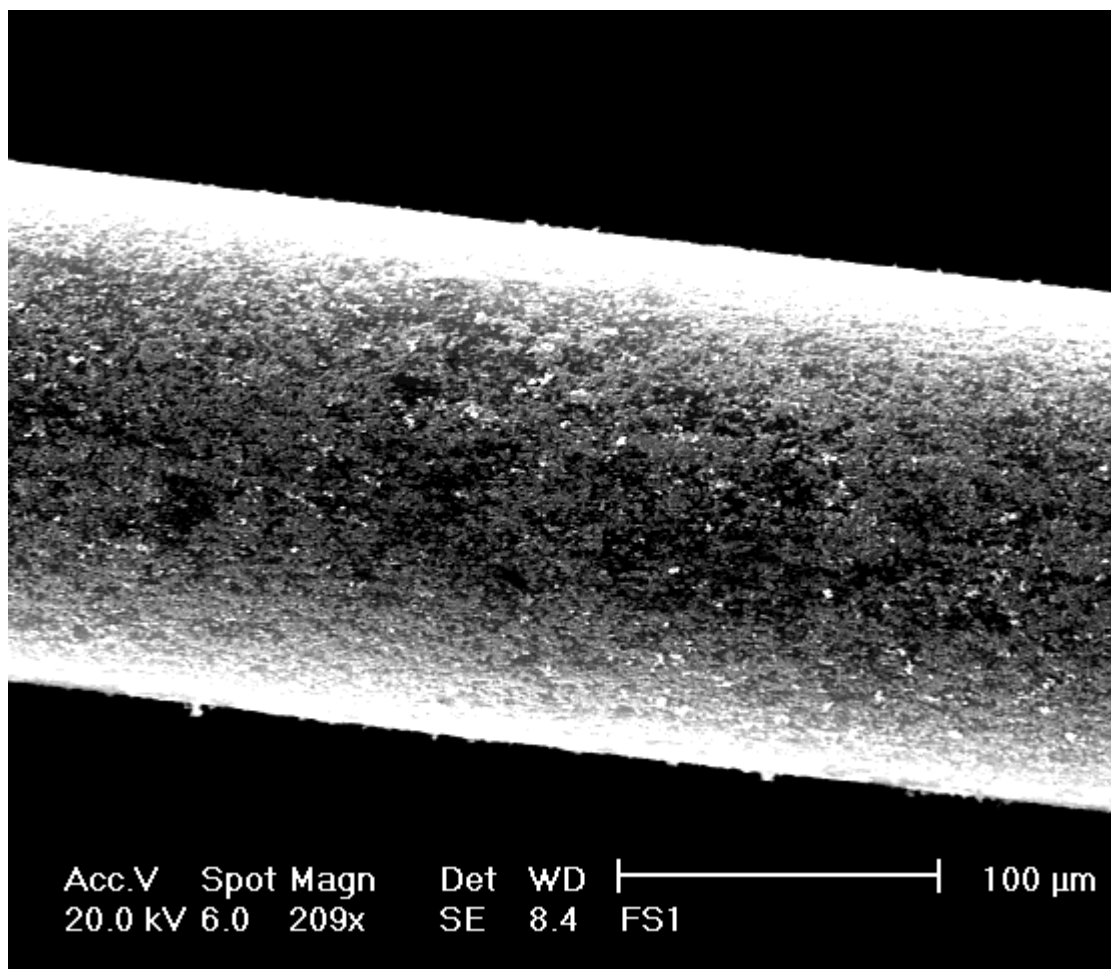


Abbildung 44: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit Carbopack B beschichteten Quarzfaser.

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt die äußerst regelmäßige Beschichtung der Quarzfaser.

### 5.3.5. Kalibrierung des Gesamtsystems

#### 5.3.5.1. Einführung

Die Vielzahl der gefundenen Verbindungen macht eine Kalibrierung jeder Einzelsubstanz schwierig. Da nicht alle gefundenen Verbindungen als Reinsubstanzen erhältlich sind, wird eine Kalibrierung dieser Verbindungen mit der Methode der Kalibrierung über die Reinsubstanz unmöglich.

In dieser Arbeit wurde erstmals eine matrixunabhängige Kalibriermethode für die SPME entwickelt. Diese Kalibriermethode erfordert eine Absolutkalibrierung des Detektionssystems. Der als Detektor eingesetzte Flammenionisationsdetektor (FID) bietet die Möglichkeit einer Kalibrierung anhand einer einzelnen Reinsubstanz.

Der FID ist ein massenstromsensitiver Detektor, dessen Signal direkt proportional zu der Menge des in der Flamme verbrannten Kohlenstoffs ist.

Die Empfindlichkeit des FID kann daher direkt in Coulomb/g Kohlenstoff angegeben werden. Da die Halbleiterindustrie alle Meßwerte in [Masse Kohlenstoff/l] angibt, sollte auch in dieser Arbeit auf den Kohlenstoffgehalt der Analyten kalibriert werden. Bei Kenntnis der Zahl der Kohlenstoffatome im jeweiligen Analyten kann eine Kalibrierung mit einer beliebigen kohlenstoffhaltigen Substanz angewandt werden. Die Kalibriersubstanz sollte nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten und rein erhältlich sein.

#### 5.3.5.2 Kalibrierung des Detektors mit einem Gasprobenventil

Um den Einfluß des Verdampfersystems bei der Probenaufgabe auszuschalten, wurde eine Gasphasenaufgabe gewählt. Dazu wurde ein Gasprobenventil (Valco CI4UW.5) mit einem internen Probevolumen von 0,5 µl in die Trägergasleitung zum Injektor eingebaut. An den Probenanschluß des Ventils wurde eine Kleingasflasche mit n-Butan 2.5 (Messer-Griesheim) angeschlossen. Da die Restverunreinigungen im Probegas im wesentlichen aus i-Butan bestehen, und somit keine Differenz im Detektorsignal besteht, wurde eine Reinheit von 100 % angenommen. Nach Öffnen des Flaschenventils strömt n-Butan durch das Probeventil zur Atmosphäre und spült so Ventil und Zuleitungen. Das Ventil der Flasche wurde geschlossen und, nach einer Wartezeit von 5 s zum Druckabbau, das Probenaufgabeventil umgeschaltet. Die auf die Trennsäule gegebene Probenmenge wurde über das Splitverhältnis

eingestellt. Dabei muß auch noch die durch die Septumspülung entweichende Probemenge berücksichtigt werden.

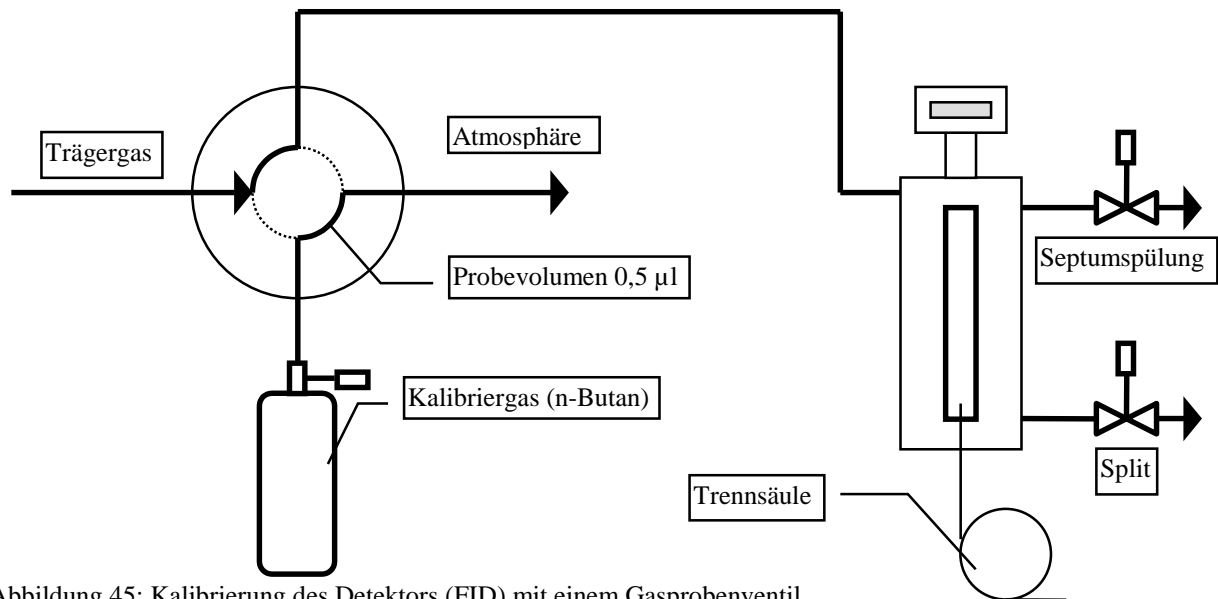


Abbildung 45: Kalibrierung des Detektors (FID) mit einem Gasprobenventil.

Die Bilanz für die Kalibrierung ist also:

$$(5) \quad n_0 = n_{ss} + n_{sp} + n_s$$

mit:  $n_0$  = aufgegebene Probemenge  
 $n_{ss}$  = Probemenge durch Septumspülung  
 $n_{sp}$  = Probemenge durch Split  
 $n_s$  = Probemenge durch Säule

Die jeweilige Probenmenge ist direkt proportional zu den Volumenflüssen des Trärgases durch die Leitungen:

$$(6) \quad V_0 = V_{ss} + V_{sp} + V_s$$

Damit läßt sich die aufgegebene Probenmenge errechnen nach:

$$(7) \quad n_s = n_0 * \frac{V_{ss} + V_{sp}}{V_0}$$

Auf diese Weise wurde die Kalibrierung erstellt und in regelmäßigen Abständen überprüft.

Mit Hilfe des Gasprobeventils wurde eine Optimierung der Detektorgasströme durchgeführt. Das Versuchsdesign war ein orthogonales Array mit Stern, die Werte wurden entsprechend den Einstellmöglichkeiten der Detektorgase festgelegt. Da die Detektorgasströme über den Vordruck an einer Drossel eingestellt werden, sind die Einstellwerte in bar angegeben.

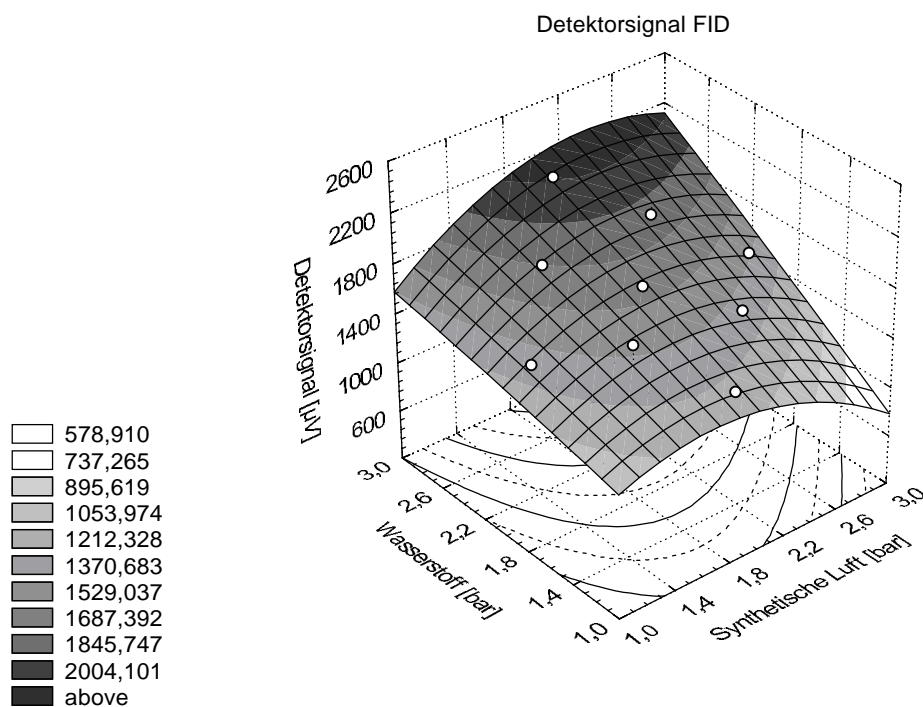


Abbildung 46: Abhängigkeit des Detektorsignals von den Detektorgasdrücken  $H_2$  und synthetische Luft als Vordruck in bar.

Die Detektorempfindlichkeit konnte nicht über den Bereich der Abbildung 46 hinaus gesteigert werden, da bei Wasserstoffdrücken über 2,8 bar die Flamme erlosch. Die Detektorgasdrücke wurden daraufhin auf 2,4 bar für synthetische Luft und 2,7 bar Wasserstoff festgelegt.



### 5.3.5.3. Kalibrierung der Methode

Die SPME ist eine Methode, die nur in Ausnahmefällen zu einer erschöpfenden Extraktion führt. Im Normalfall wird bis zu einem Gleichgewichtszustand extrahiert. Die Gleichgewichtslage ist jedoch von einigen Faktoren abhängig.

Die wichtigsten Faktoren sind neben dem Verteilungskoeffizienten:

- Füllmenge im Probengefäß
- Temperatur
- Art der Probenmatrix

Während die Füllmenge und die Extraktionstemperatur recht einfach konstant zu halten sind, muß für jede Probenmatrix eine eigene Kalibrierung mit allen interessierenden Substanzen durchgeführt werden. Dies bedeutet nicht nur, daß für jede der untersuchten Säuren/Basen, sondern auch für unterschiedliche Konzentrationen jeweils neu kalibriert werden muß. Bei der Vielzahl der in diesen Substanzen vorkommenden Verunreinigungen ergibt sich ein beträchtlicher Aufwand für die Quantifizierung der Ergebnisse. Ein weiteres Problem liegt darin, daß keine reine Matrix für Kalibrierungen durch Zumischen von Standards erhältlich ist. Erschwerend kommt noch hinzu, daß nicht alle in diesen Substanzen gefundenen organischen Verunreinigungen genau identifiziert werden konnten. Weiter sind keine Kalibrierstandards für die i-Alkane kommerziell erhältlich. Aus diesen Gründen wurde eine matrixunabhängige Kalibriermethode für die SPME entwickelt.

Matrixunabhängige Kalibrierverfahren sind aus einer anderen Gleichgewichtsmethode, der Dampfraumanalyse (englisch Headspace-Analyse, HS genannt), bekannt. Bei der Headspace-Analyse werden flüchtige Verbindungen in Flüssigkeiten oder Feststoffen untersucht, indem man eine Probe aus einem damit im Gleichgewicht stehenden Gasraum entnimmt und untersucht. Die Konzentration einer flüchtigen Verbindung im Gasraum steht mit der in der Flüssigkeit in der Verbindung

$$(8) \quad \frac{c_{ig}}{c_{if}} = K$$

mit:

$c_{ig}$  = Konzentration der Komponente i im Dampfraum  
 $c_{if}$  = Konzentration der Komponente i in der Flüssigkeit  
 K = Verteilungskoeffizient

Dieses Gleichgewicht unterliegt denselben Abhängigkeiten wie das Gleichgewicht in der SPME. Es wurde deshalb versucht, eines dieser Verfahren auf die SPME-Analyse zu übertragen. Dafür wurden die zwei meistverwendeten matrixunabhängigen Kalibrierverfahren der Dampfraumanalyse auf ihre Eignung für die SPME untersucht.

### 5.3.5.3.1 Prinzip der matrixunabhängigen Kalibrierung

#### 5.3.5.3.1.1. „Variable Loading Equilibrium“ Technik<sup>31,32</sup>

Dieses Verfahren beruht darauf, daß nach der Formel

$$(9) \quad K_i = \frac{C_{il}}{C_{ig}} = \frac{m_{il} V_g}{m_{ig} V_l}$$

mit

$C_{il}/C_{ig}$  = Konzentration der Komponente i in der Flüssig-/Gasphase [mol/l]

$M_{il}/m_{ig}$  = Menge der Komponente i in der Flüssig-/Gasphase [mol]

$V_l/V_g$  = Volumen der der Flüssig-/Gasphase

die Konzentration der Komponente i [mol/l] im Dampfraum von dem Volumenverhältnis der Gas- und Flüssigkeitsphase abhängig ist. Bei der Durchführung werden identische Dampfraumgefäße mit unterschiedlichen Volumen derselben Probe gefüllt. Anschließend wird der Dampfraum der einzelnen Gefäße analysiert. Die ermittelten Peakflächen werden gegen das Verhältnis Gasvolumen/Probevolumen aufgetragen.

Aus der daraus resultierenden Beziehung zwischen Peakfläche  $F_i$  und dem Verhältnis  $V_g/V_l$  resultiert eine Gerade. Aus deren Steigungsmaß kann aufgrund der Beziehung:

$$(10) \quad \frac{1}{C_{ig}} = \frac{K_i}{C_{il}^0} + \frac{V_g}{C_{il}^0 V_l}$$

die Konzentration der Komponente i in der Probe ( $C_{il}^0$ ) ermittelt werden. Der Kalibrierfaktor  $c_i = F_i/m_i$  wird durch eine Absolutkalibrierung bestimmt.

<sup>31</sup>B.V. Joffe, A.G. Vitenberg, Chromatographia 11 (1978), No. 5, S. 282.

<sup>32</sup>M.S. Redstone, HSGC, Fa. Hewlett-Packard, Part. Nr. 5955-9092, 3/85.

Die Übertragung dieser Methode auf die SPME scheitert jedoch an dem ungünstigen Phasenverhältnis zwischen Flüssigphase und SPME-Phase. Während bei der Headspace-technik sowohl Dampf- als auch Flüssigkeitsvolumen im Bereich von 1-20 ml liegen können, werden bei der SPME Flüssigkeitsvolumina von 1-10 ml gegenüber SPME-Phasen mit einem Volumen von  $\leq 2,5 \text{ mm}^3$  (Wert für 100  $\mu\text{m}$  Schichtdicke auf 100  $\mu\text{m}$  Quarzfaser) verwendet. Die Differenz in den Peakflächen hängt nach Gleichung 37 von der Differenz der Phasenverhältnisse  $V_f/V_l$  ab.

Ein Standardprobenglas für die Headspace-Technik hat ein Füllvolumen von 20 ml. Wenn man als minimale Füllung 1 ml Flüssigphase (= 19 ml Gasphase) und als maximales Füllvolumen 19 ml (= Gasphase 1 ml) annimmt, erhält man eine Differenz der Phasenverhältnisse von 18,95.

Ein Standardprobenglas für die SPME kann bis maximal 2,5 cm Höhe befüllt werden. Da die Extraktionsfaser 1 cm lang ist, ist die minimale Füllhöhe 1 cm. Ein cm Füllhöhe entspricht etwa 1 ml Füllvolumen. Das ergibt Füllvolumina von 1 und 2,5 ml. Die Differenz der Peakflächen zwischen der Probe mit maximaler und minimaler Füllhöhe liegt in diesem Fall bei 0.15%. Diese Differenz liegt weit unter dem analytischen Fehler, so daß die Methode nicht anwendbar ist.

#### **5.3.5.3.1.2. „Multiple Headspace Extraktion“ (MHE)**

Diese Technik beruht auf mehreren aufeinanderfolgenden Extraktionen aus einem Gefäß. Wenn man in einem Gas/Flüssig-Verteilungssystem die gesamte Gasphase entfernt und durch reines Gas ersetzt, so ist das Gleichgewicht zuerst gestört, und stellt sich dann langsam wieder ein. Da ein Teil der Ursprungssubstanz jetzt fehlt, wird die Konzentration dieses Stoffes in der Gasphase nun kleiner sein, das Verhältnis der Konzentrationen in beiden Phasen bleibt jedoch konstant.

Dabei ist es nicht nötig, den gesamten Gasraum zu analysieren, da man die Konzentration der Analyten in der Gasphase benötigt. Die Analyse eines Aliquots genügt.

Der Methode liegt das folgende Modell<sup>33,34,35</sup> zugrunde:

<sup>33</sup> B. Kolb, P. Poposil, M. Auer, Angew. Gaschromatographie, Bodenseewerk Perkin Elmer (1981) Heft 38.

<sup>34</sup> B. Kolb, P. Poposil, Chromatographia 10, (1977), N0. 12, S 705.

Wenn der Dampfraum über einer Probe, die eine flüchtige Substanz enthält, kontinuierlich mit einem Inertgasstrom gespült wird, sinkt die Konzentration der flüchtigen Substanz im Inertgas kontinuierlich ab.

Die Konzentration der leichtflüchtigen Substanz in der Gasphase zum Zeitpunkt  $t$  hängt von der Anfangskonzentration  $C_0$  und dem Proportionalitätsfaktor  $k$  ab:

$$(11) \quad C_t = C_0 \exp\{-kt\}$$

Mit:  $C_t$  = Konzentration zum Zeitpunkt  $t$

$C_0$  = Anfangskonzentration

$K$  = Konstante

$t$  = Zeit

Bei einer stufenweisen Extraktion errechnet sich die Gesamtpeakfläche aller Extraktionen nach:

$$(12) \quad A_{ges} = \frac{A_1^2}{A_1 - A_2}$$

aus den Peakflächen der ersten beiden Extraktionen. Die Beziehung zwischen Peakfläche und Substanzmenge wird durch eine Absolutkalibrierung hergestellt. Dazu muß lediglich die Reinsubstanz zur Verfügung stehen, eine Kalibrierung in der Matrix ist nicht mehr nötig.

In der graphischen Darstellung des Extraktionsverlaufs ergibt sich eine streng exponentiell fallende Funktion. Der Verlauf dieser Funktion ist abhängig von dem Proportionalitätsfaktor  $k$ , jedoch immer streng exponentiell.

Dieses Verfahren ist auch für die Verwendung mit der SPME geeignet. Wie bei der MHE wird auch bei der SPME die Probesubstanz in einem Gleichgewichtsprozeß zwischen 2 Phasen verteilt, an die Stelle des Dampfraums tritt hier die SPME-Phase. Im Unterschied zur MHE wird bei der SPME die gesamte im Gleichgewicht extrahierte Menge der Analyse zugeführt. Die Nachweisgrenze wird deshalb eher niedriger liegen als bei der MHE, da nicht nur ein Aliquot analysiert wird.

---

<sup>35</sup> B. Kolb, L.S. Ettre, Static Headspace Gas Chromatography - Theory and Practice, Wiley-VCH, 1997, New York

Bei der Adaption der matrixunabhängigen Kalibrierung auf die SPME ergibt sich jedoch ein Problem. Während bei der MHE die Thermostatisierung zur Einstellung des Gleichgewichts unabhängig von der Probenahme- und Dosierapparatur erfolgt, wird bei der SPME die Faser in die Probe eingetaucht und die Gleichgewichtseinstellung abgewartet. Die Faser - und damit die gesamte Apparatur für die Probesammlung und Überführung - ist also während dieser Zeit blockiert. Es kann also in dieser Zeit keine weitere Extraktion der nächsten Probe durchgeführt werden. Erst nach der erfolgten Desorption im Gaschromatographen ist die Faser wieder frei zur nächsten Extraktion. Darüber hinaus dauert die Einstellung des Gleichgewichts in der SPME sehr lange. Während die Gleichgewichtseinstellung in der Headspace-Analyse selten länger als 30 Minuten dauert, sind in der SPME Einstellungszeiten von einigen Stunden die Regel. Die Gründe dafür sind der hohe Massentransportwiderstand in der flüssigen-Phase gegenüber der Gasphase und die höheren Molekülmassen der Analyten in der SPME. Beides führt zu langsamerer Diffusion und damit zu längeren Zeiten für die Gleichgewichts-einstellung.

Um zu kürzeren Analysenzeiten zu gelangen, wurde daher überprüft, ob die Methode auch bei einer zeitlich konstanten, aber kürzeren Extraktionszeit als der zur Gleichgewichtseinstellung benötigten, anwendbar ist. Dabei konnte bewiesen werden, daß dies der Fall ist. Die mathematische Behandlung des Beweises ist im Anhang 8.2.6. dargestellt.

#### **5.3.5.3.4 Studie an fremden Datensätzen**

Zur Überprüfung der Methode der matrixunabhängigen Kalibrierung für die SPME wurde eine Studie an zwei fremden Datensätzen durchgeführt. Der eine Datensatz wurde der Literatur entnommen<sup>23</sup>. Der Autor entwickelte ein mathematisches Modell für den zeitlichen Verlauf eines einzelnen Extraktionschritts. Dieses Modell wurde bereits im Kapitel 4.2.4.4. vorgestellt. Anhand dieses Modells wurde der Verlauf einer Reihe von Extraktionen für verschiedene Extraktionszeiten berechnet und die Ergebnisse einer exponentiellen Regression unterworfen. In allen untersuchten Fällen wurde ein exponentieller Verlauf der mehrstufigen Extraktion festgestellt.

Der zeitliche Verlauf eines Extraktionsschrittes ist<sup>23</sup>:

$$(13) \quad n_t = n_f(1 - \exp\{-at\})$$

Mit:  $n_t$  = Extrahierte Menge zum Zeitpunkt t

$n_f$  = Extrahierte Menge im Gleichgewicht

a = Konstante

t = Extraktionszeit

Die Konstante **a** wird dabei aus dem zeitlichen Verlauf eines Extraktionsschrittes ermittelt. Der Autor fand einen Wert von **a=0,0365 min<sup>-1</sup>** für Phenylethanol in Wasser. Damit wurden 2 Extraktionsfolgen mit 5 und 20 Minuten Extraktionszeit für den einzelnen Extraktionsschritt berechnet. **n<sub>f</sub>** wurde jeweils mit **K<sub>fl</sub>=1000** nach der Gleichung

$$(14) \quad n_f = \frac{K_{fl} V_f V_l}{K_{fl} V_f + V_l} C_0$$

berechnet. Für **V<sub>f</sub> =0,5 µl** und **V<sub>l</sub> =3 ml** wurden die vom Autor angegebenen Werte übernommen. Als Anfangsmenge für Phenylethanol in Wasser wurden 1000 ng angenommen. Mit den Ergebnissen wurde eine exponentielle Regression durchgeführt. Weiter wurde die Gesamtmenge des Analyten in der Probe nach Gleichung (12) berechnet. Die in Abbildung 47 dargestellten Ergebnisse stimmen mit den Annahmen überein. Die Werte dazu finden sich im Anhang 8.2.5..

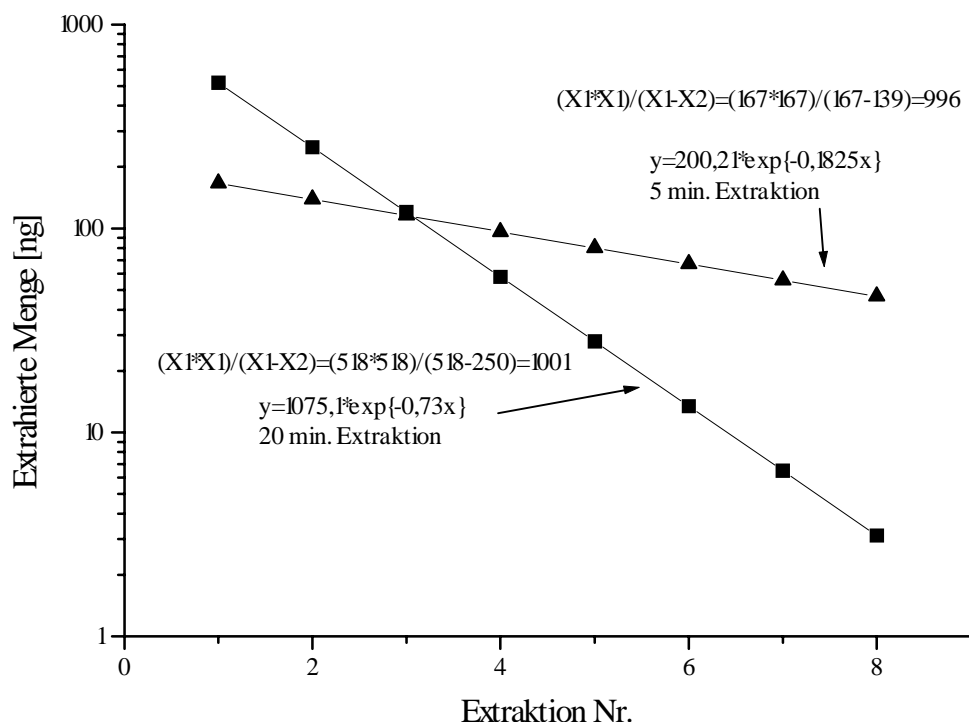


Abbildung 47: Ergebnisse der Modellrechnungen anhand des Datensatzes<sup>23</sup>. Berechnet wurden 8 Extraktionsschritte, ursprüngliche Analytmenge 1000 ng. Zeit für einen Extraktionsschritt 5 bzw. 20 Minuten.

Die Restabweichungen bei den Extraktionsergebnissen entstanden dabei durch Rundungsfehler. Es ist aus diesen Abweichungen zu erkennen, daß niedrige Steigungen stärkere Abweichungen im Ergebnis verursachen. Die matrixunabhängige Kalibriermethode ist also auf den untersuchten Datensatz anwendbar.

Der zweite untersuchte Datensatz wurde an diesem Institut gemessen<sup>36</sup>. Hierbei wurden die Pentafluorhydroxylbenzylamin-Derivate von Aldehyden mit Hilfe der SPME untersucht. Die Proben wurden mit einem automatischen Probengeber extrahiert und in den Gaschromatographen injiziert. Dabei blieb die Probe ungerührt. Es war also keine ständige Durchmischung der Proben gewährleistet. Dennoch ergab sich wieder eine exponentielle Abhängigkeit der Extraktionsmengen von der Zahl der Extraktionsschritte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im folgenden nur die Kurve für das PFBHA-Derivat von Pentanal dargestellt. Die Kurven der anderen PFBHA-Derivate laufen parallel zu der dargestellten.

<sup>36</sup> S. Schlomski, persönliche Mitteilung, TU Darmstadt, 1997.

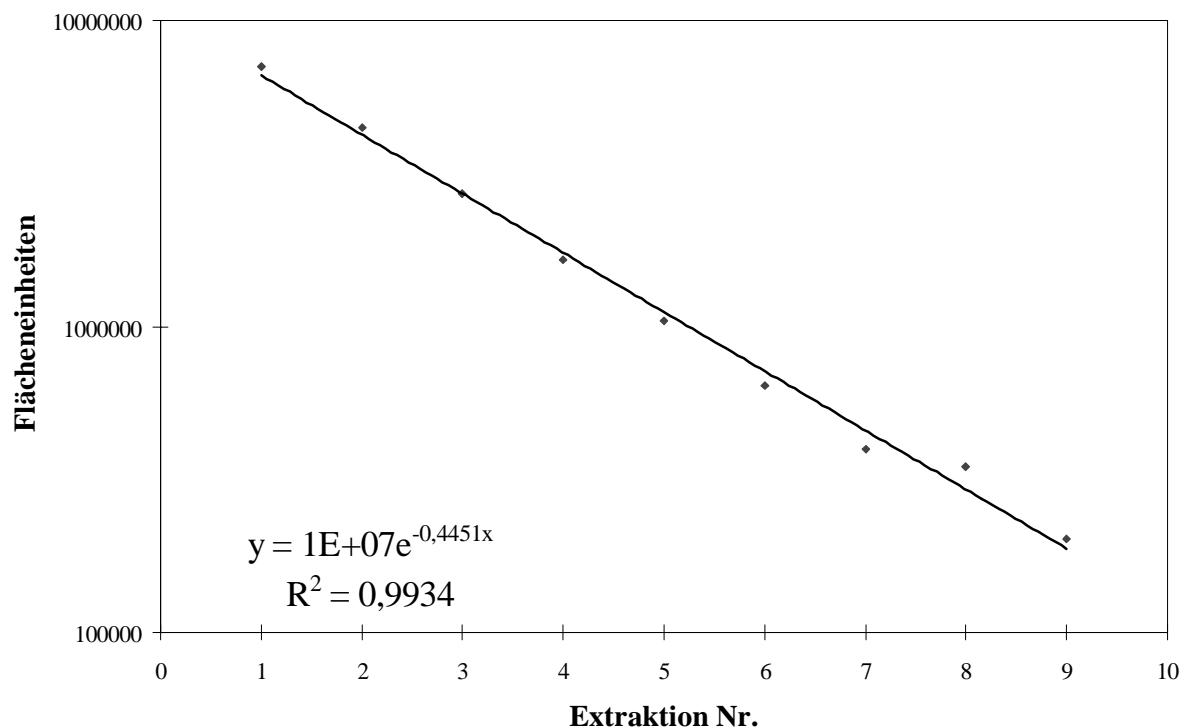


Abbildung 48: Stufenweise Extraktion des PFBHA-Derivats von Valeraldehyd. Extraktion mit 100 µm Methylsiliconfaser für jeweils 30 Minuten, Probe ungerührt in 2 ml Probeglas. Daten aus Referenz<sup>37</sup>, vorherige Seite.

Für die quantitative Auswertung wurde nur das PFBHA-Derivat des Pentanals herangezogen, da hier die Peakfläche des 9. Extraktionsschritts auf 2,84 % der Peakfläche des ersten Extraktionsschritts abgesunken war. Somit konnte angenommen werden, daß die Extraktion erschöpfend war. Bei den Derivaten der anderen Aldehyde war dies noch nicht der Fall.

Die Peakflächen aller 9 Extraktionen wurden aufsummiert und mit der errechneten Gesamtfläche nach Gleichung 12 verglichen. Die Differenz lag bei 2,5 %. Die Werte, die dieser Auswertung zugrunde liegen, finden sich im Anhang 8.2.7..



### 5.3.5.3.5. Eigene Studie an Chlorpestiziden

Ein eigener Versuch wurde mit Chlorpestiziden durchgeführt. An dieser Stelle werden nur die Daten für Aldrin gezeigt. Vor der eigentlichen Extraktionsreihe wurde der zeitliche Verlauf der Extraktion untersucht.

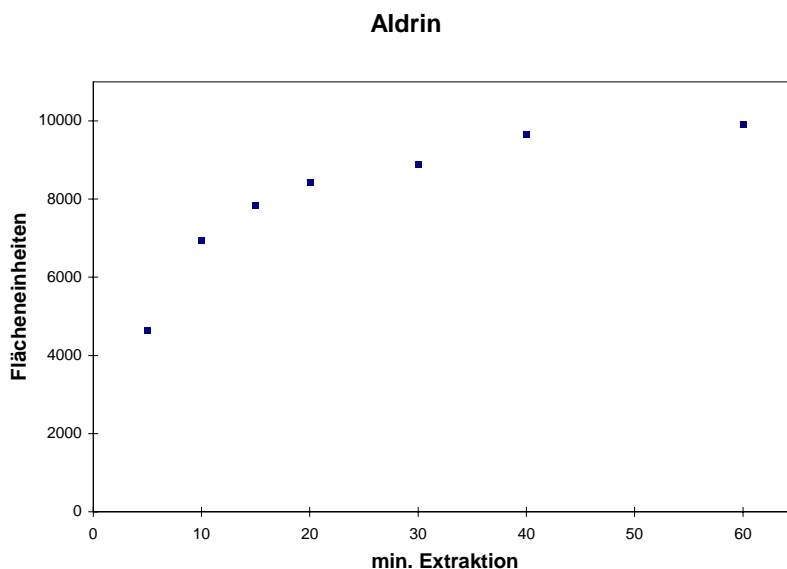


Abbildung 49: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Aldrin. Probe 1,5 ml Wasser mit 20 % Methanol, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 Minuten mit 30  $\mu$ m Methylsilicon extrahiert, mit Ultraschall durchmischt. Detektor ECD.

Als Extraktionszeit wurden 15 Minuten gewählt, da zu diesem Zeitpunkt die extrahierte Menge des Analyten schon groß, die Extraktion aber noch weit vom Gleichgewichtszustand entfernt ist.

Bei Aldrin war nach 6 Extraktionen die Peakfläche auf 3,3 % der Peakfläche der ersten Extraktion abgesunken. Damit konnte angenommen werden, daß die Extraktion im wesentlichen vollständig ist. Auch hier wurde für alle untersuchten Pestizide ein exponentieller Verlauf der Extraktion gefunden. Eine Ausnahme bei dieser Meßreihe ist Lindan, das nur leicht abfallende Extraktionsergebnisse zeigt. Der Verlauf dieser Reihe ist wegen der niedrigen Steigung nicht zu quantifizieren. Ursache ist die gute Löslichkeit von Lindan in Wasser, die keine Extraktion ausreichender Mengen zuläßt. Die SPME kann im Spurenbereich bei Verteilungskoeffizienten  $<100$  keine auswertbaren Ergebnisse mehr liefern, da die extrahierten Mengen zu klein sind. Für den Verteilungskoeffizienten Methylsilikon/ Wasser kann in guter Näherung der Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser

eingesetzt werden. Dieser liegt für Lindan bei 3,76. Bei Lindan als Analyt ist deshalb die multiple SPME nicht anwendbar.

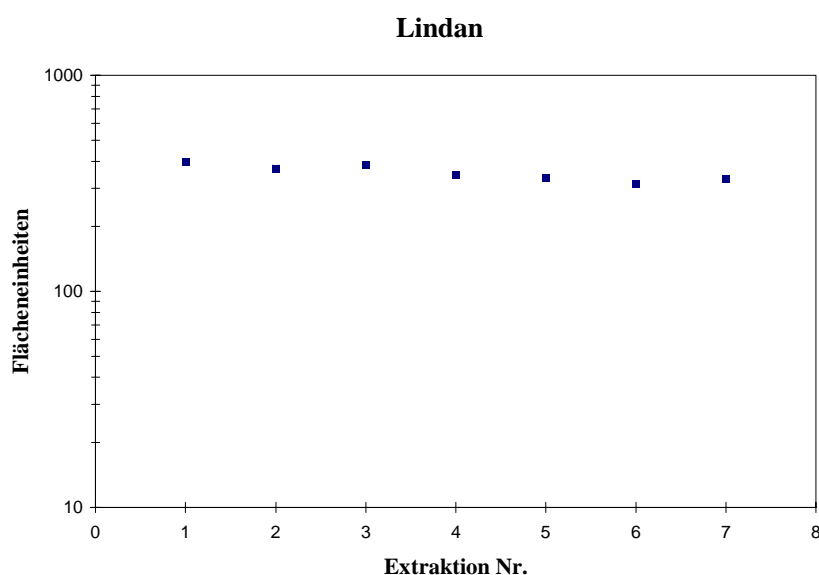


Abbildung 50: Multiple Extraktion von Lindan. Probe 1,5 ml Wasser mit 20 % Methanol, 15 Minuten Extraktion mit 30 µm Methylsilicon. Durchmischung durch Ultraschall. Detektor ECD.

Aldrin zeigt dagegen den typischen exponentiellen Verlauf der Extraktion. Trotz der schlechten Linearität der Kurve, verursacht durch eine Extraktionsmenge nahe der Nachweisgrenze bei den 2 letzten Extraktionen, sind die Ergebnisse dennoch befriedigend.

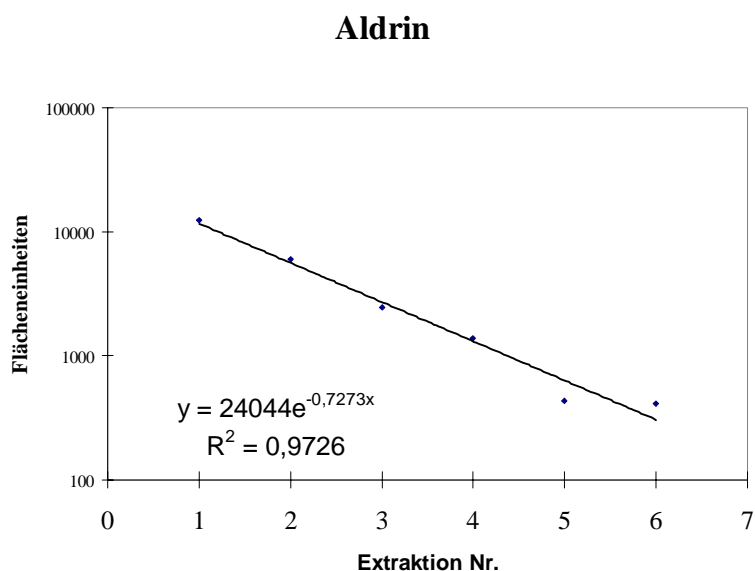


Abbildung 51: Multiple Extraktion von Aldrin. Probe 1,5 ml Wasser mit 20 % Methanol, 15 Minuten Extraktion mit 30 µm Methylsilicon. Durchmischung durch Ultraschall. Detektor ECD.

Die errechneten und gemessenen Peakflächen differierten um 3,9 %. Die Kalibriermethode ist also auch hier anwendbar.

Zur genaueren Untersuchung wurde eine Kalibrierung für Aldrin durchgeführt. Bei einer Gesamtmenge von 2 ng Aldrin im Gefäß ergab die errechnete Peakfläche ein Ergebnis von 2,022 ng.

Die Daten zu dieser Untersuchung finden sich im Anhang 8.2.8..

### 5.3.5.4. Anwendung der Kalibriermethode und Ergebnisse

#### 5.3.5.4.1. HCl

##### 5.3.5.4.1.1. Kalibrierung

Experimente wurden sowohl mit 2N HCl als auch mit 37% (w/w) HCl durchgeführt. Da sich die Ergebnisse kaum unterscheiden, sollen an dieser Stelle nur die Ergebnisse von 37% HCl dargestellt werden.

Um blindwertfreie HCl zu erhalten, wurden 100 ml 37% HCl (Merck, VLSI Selectipur) 4mal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Das Hexan wurde abgetrennt und verworfen. 5 ml HCl wurden in ein bei 300°C über Nacht ausgeheiztes Spitzbodengefäß mit einem Magnetrührstab gefüllt und mit je 10 ng der Alkane und je 10 ng der Phtalate in Ethanol versetzt. Das Gefäß wurde unter Rühren (Stufe 3) 9mal hintereinander für je 30 Minuten mit einer mit Carboxen B beschichteten Quarzfaser extrahiert.

Bei den ersten Experimenten konnte der Kurvenverlauf nicht durch eine einfache Exponentialgleichung der Form  $y=A \cdot e^{-kx}$  angenähert werden. Eine gute Annäherung konnte durch eine Funktion des Typs  $y=A_1 \cdot e^{-k_1 t} + A_2 \cdot e^{-k_2 x}$  erreicht werden. Ein solches Verhalten ist zu erwarten, wenn neben dem Verteilungsgleichgewicht Matrix/Faser noch ein weiteres Gleichgewicht eine Rolle spielt. Das Kalibrierverfahren ist in diesem Fall nicht anwendbar. Als Ursachen wurden Wechselwirkungen des Analyten mit der Oberfläche des Magnetrührstabs oder der Gefäßwand vermutet. Daraufhin wurden die Probengefäße in einem Ofen bei 400°C über Nacht erhitzt. Bei dieser Temperatur werden sowohl organische Filme von der Oberfläche entfernt als auch freie Silanolgruppen wieder beseitigt. Diese Vorbehandlung konnte das Problem jedoch nicht völlig beseitigen. Erst nach Zugabe von 1 % (w/w) Methanol zur Probe wurde wieder eine einfache Exponentialität des Extraktionsverlaufs gefunden. Die Methanolzugabe veränderte die Extraktionsausbeute noch nicht erkennbar.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im folgenden nur die Extraktionskurven für Decan, Hexadecan, Octacosan, Diethylphtalat und Di-2-ethylhexylphtalat dargestellt.

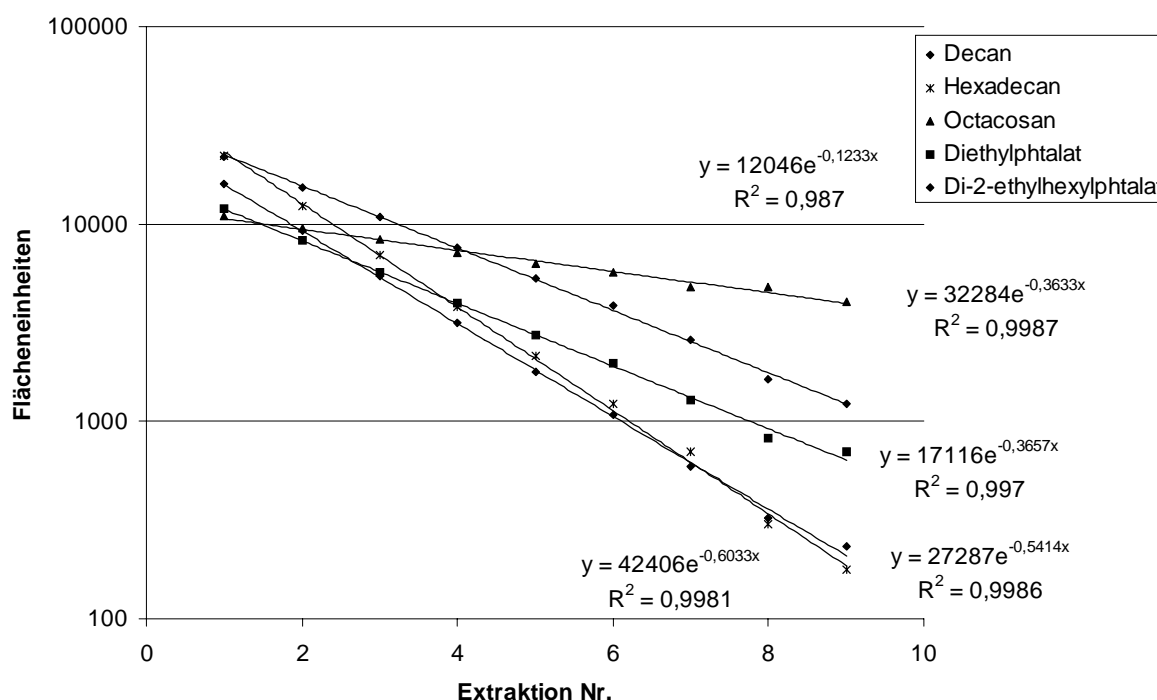


Abbildung 52: Extraktionsverlauf in 37% (w/w) HCl.

Die extrahierten Substanzmengen bei der ersten Extraktion steigen bis zum Hexadecan an und sinken anschließend wieder ab. Parallel dazu steigt und sinkt der Faktor  $k$  im Exponenten der Regressionsgleichung  $y = Ae^{-\{kx\}}$ . Diese Ergebnisse sind auf 2 gegenläufig wirkende Effekte zurückzuführen. Die in einem Zeitraum extrahierte Analytmenge ist abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit des Analyten in der stationären Grenzschicht um die Extraktionsfaser. Somit werden die Analyten mit hohem Molekulargewicht langsamer extrahiert. Andererseits erzeugen die höhermolekularen Alkane auch ein höheres Detektorsignal, da die Zahl der detektierbaren Kohlenstoffatome im Molekül steigt.

Die Phtalate verhalten sich nicht anders als die Alkane. Sie werden jedoch generell etwas besser extrahiert als die zu einer ähnlichen Retentionszeit eluierten Alkane.

Die exponentielle Regression zeigt Regressionskoeffizienten für die meisten Analyten  $>0,99$ . Die sehr flach verlaufenden Extraktionskurven der höhermolekularen Analyten, in Abbildung 68 repräsentiert durch Octacosan, zeigen schlechtere Regressionskoeffizienten. Diese guten Ergebnisse sind jedoch nur zu erreichen, wenn die Versuchsbedingungen während einer Versuchsreihe exakt eingehalten werden. Kritisch sind vor allem Rührgeschwindigkeit und Extraktionstemperatur sowie die Platzierung der Extraktionsfaser.

Die Auswertung der Ergebnisse der ersten 2 Extraktionen nach der MHE-Methode zeigt gute Übereinstimmung mit den Sollwerten. Die Ergebnisse liegen zwischen 9,42 und 10,74  $\mu\text{g}$  bei einem Soll von 10  $\mu\text{g}$  und einer Standardabweichung von 3,8 %. Die Nachweisgrenze lag für die untersuchten Substanzen zwischen 38,7 und 72,2 ng Kohlenstoff/l. Die Tabellen der Ergebnisse befinden sich in Anhang 8.2.9..

#### 5.3.5.4.1.2. Ergebnisse

Das Chromatogramm der Extraktion einer Probe von 37% (w/w) HCl zeigt eine homologe Reihe von n-Alkanen. Dabei sind fast nur die geradzahligen Alkane vertreten. Daneben sind die Phtalate Dibutylphtalat, Di-2-ethylhexylphtalat und Dioctylphtalat identifizierbar. Die Peaks bei Retentionszeiten < 10 min. sind Verunreinigungen aus dem zugesetzten Methanol.

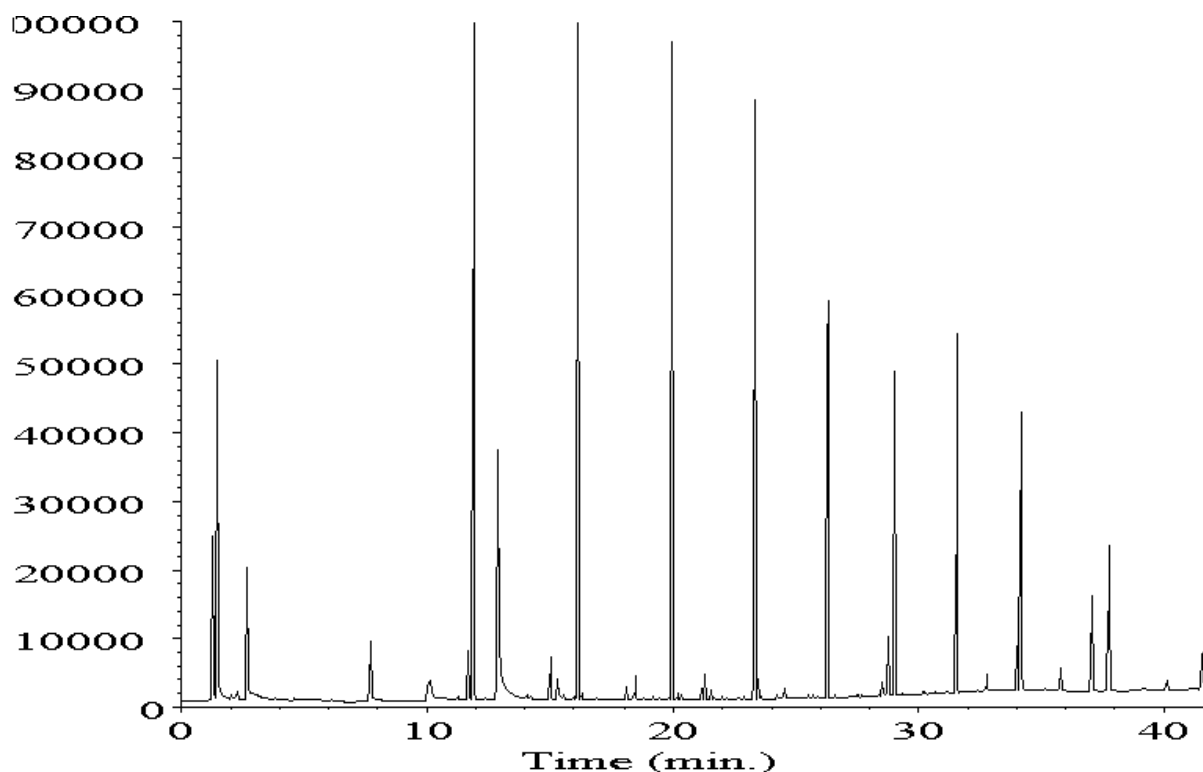


Abbildung 53: Typisches Chromatogramm der Extraktion von HCl. Extraktion mit SPME, 30 min.

Im Chromatogramm ist bei niedriger Skalierung außerdem eine komplexe unaufgelöste Mixtur (UCM = unresolved Complex Mixture) im Retentionsbereich zwischen 14 und 28 min zu erkennen. Auch bei einer Analyse mittels GC-MS konnte die UCM nicht in Einzelsubstanzen aufgelöst werden. Die Spektren zeigten für Alkane typische Fragmente. Der Siedebereich des UCM liegt innerhalb des Siedebereichs von Dieselmotorkraftstoff. Diese UCM repräsentiert 21 % der Gesamtmenge des extrahierten Kohlenstoffs.

Quantitative Untersuchungen wurden an HCl aus 3 verschiedenen Quellen durchgeführt. Diese Proben waren: HCl 37% VLSI Selectipur, Merck in Kunststoffflaschen, HCl 37% p.A., Merck, in Glasflaschen und HCl 37% p.A., Merck in Kunststoffässern. Dabei wurden 5 Proben aus verschiedenen Flaschen der HCl Selectipur untersucht, die anderen Qualitäten wurden zum Vergleich an jeweils einer Probe analysiert. Jede Probe wurde dreimal analysiert. Die Resultate werden in der folgenden Tabelle dargestellt. Dabei wurden die gefundenen organischen Verunreinigungen zu den Klassen n-Alkane, Phtalate und UCM zusammengefaßt.

Tabelle 5: Gefundene organische Verunreinigungen in 37% HCl

	Selectipur Kunststoffflasche	Standardabweichung (n=5)	p.A. Glasflasche	p.A. Kunststofffaß
n-Alkane	231 µg/l	11,2 %	54,4 µg/l	295 µg/l
Phtalate	28,3 µg/l	9,8 %	33,1 µg/l	23,9 µg/l
UCM	58,5 µg/l	23,6 %	40,2 µg/l	52,6 µg/l
Summe	317,8 µg/l		127,7 µg/l	371,5 µg/l

Die höhere Standardabweichung der UCM ist hauptsächlich auf Probleme bei der korrekten Integration des breiten und flachen Signals zurückzuführen.

Es fällt auf, daß in der Glasflasche insgesamt deutlich weniger organisch gebundener Kohlenstoff gefunden wurde als in den Kunststoffbehältern. Insbesondere fehlten die in Kunststoffbehältern gefundenen n-Alkane mit geradzahligem Kohlenstoffkette fast vollständig. Dies warf die Frage auf, inwieweit diese Verunreinigungen aus den Kunststoffbehältern selbst stammen.

#### 5.3.5.4.2. Quellenanalyse

Um die Herkunft der in den untersuchten Substanzen vorhandenen organischen Kontaminationen ausfindig zu machen, wurden mögliche Quellen untersucht. Als Quellen kommen der Herstellungsprozess, der Transport und die verwendeten Gefäße in Frage.

Die untersuchten Substanzen für die Halbleiterindustrie werden in Kunststoffgefäßen ausgeliefert. Als Quellen organischer Verunreinigungen kommen in Frage:

- Das Gefäßmaterial
- Die Deckeldichtung
- Der Deckel

Die Flaschen bestehen aus Polyethylen. Restoligomere könnten die Quelle der gefundenen n-Alkane sein. Zur Untersuchung des Materials wurde zuerst die Oberfläche der Flasche innen und außen mit Hexan abgewaschen. Die für die Außenseite der Flasche verwendete Waschflüssigkeit wurde verworfen, die der Innenseite wurde aufgefangen und untersucht.

Anschließend wurde ein Stück der Flasche (ca 5\*5 cm) ausgeschnitten und in etwa 1 cm breite Streifen geschnitten. Diese Streifen wurden wiederum in Streifen von ca 1 cm\*4 mm zerlegt. Diese Streifen wurden in 5 ml Hexan unter Rückfluß 12 h erhitzt.

Die Deckeldichtung wurde in Streifen geschnitten und wie oben extrahiert.

Der Deckel wurde mit Hexan abgewaschen und anschließend in flüssigen Stickstoff getaucht und mit einem Hammer zerkleinert. Anschließend wurde wie oben extrahiert.

Die Extrakte wurden abgetrennt und in tarierten Spitzbodengefäßen unter Rückfluß wie in Kapitel 5.3.1.2. beschrieben eingedampft. Die Extrakte wurden mit dem System HP 5890 II/FID vermessen. Das Injektionsvolumen betrug jeweils 0,3 µl.

Im Deckel selbst konnten keine extrahierbaren Bestandteile nachgewiesen werden. In dem Extrakt der Deckeldichtung wurden Di-2-Ethylhexylphtalat und in geringen Mengen Dibuthylphtalat gefunden. Weitere extrahierbare Bestandteile konnten nicht gefunden werden. In dem Extrakt des Flaschenmaterials konnte die Reihe der geradzahligen n-Alkane gefunden werden.

In der Waschflüssigkeit aus der Flasche wurde als Hauptbestandteil die UCM gefunden. Der dominante Peak bei 13,58 Minuten Retentionszeit konnte als 2,4,6-tri-tert.-Butylphenol identifiziert werden. Diese Verunreinigung stammt höchstwahrscheinlich aus dem Mobiliar



im Labor. In den untersuchten Prozesschemikalien wurde diese Substanz nie gefunden. Dieser Peak wurde daher nicht mit ausgewertet.

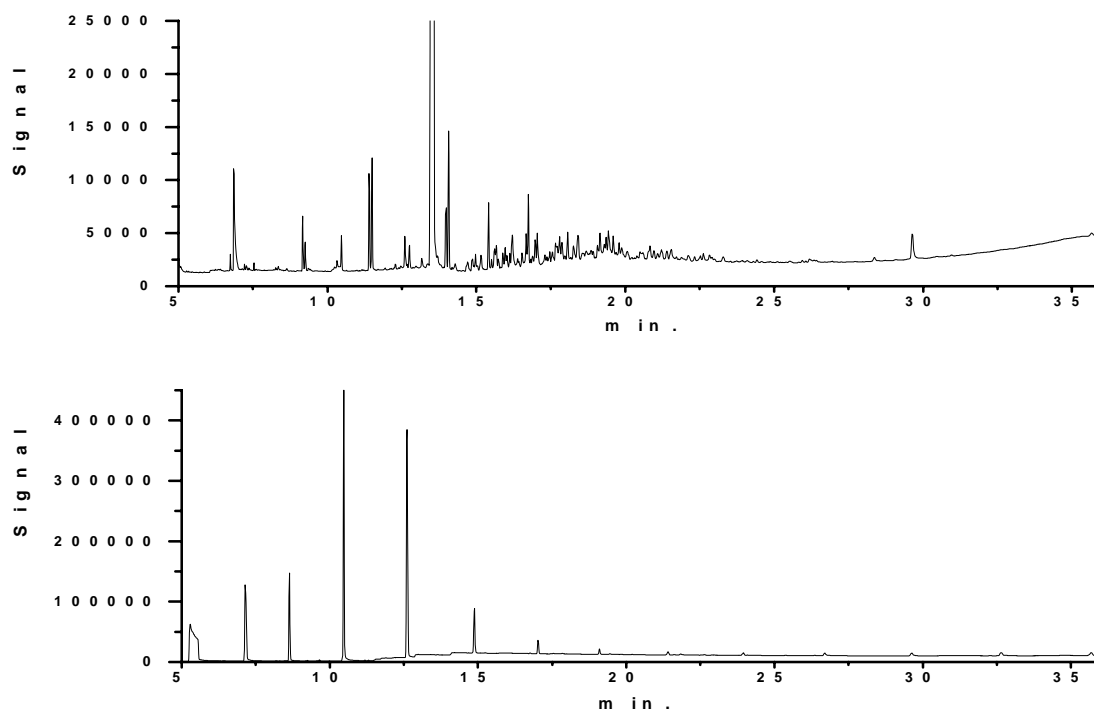


Abbildung 54: Oben: Chromatogramm der Waschflüssigkeit aus der Flasche  
Unten: Chromatogramm des Extrakts des Flaschenmaterials

Die Chromatogramme wurden nur qualitativ ausgewertet, da es nicht wahrscheinlich war, daß das Flaschenmaterial quantitativ extrahiert wurde. Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß die Kontamination durch Phtalate durch weichmacherhaltige Dichtungen und die durch die geradkettigen n-Alkane zu einem beträchtlicher Teil durch Behälter aus Kunststoff verursacht wird. Die Halbleiterindustrie bevorzugt jedoch Kunststoffbehälter, da Glasbehälter wiederum anorganische Kontaminationen, vor allem durch schwer entfernbare Silikate, verursachen. Eine Lösung könnte in der Verwendung besser durchpolymerisierter Behältermaterialien und der Verwendung weichmacherfreier Dichtungen liegen.

Die Herkunft der UCM konnte nicht genau geklärt werden. Sie könnte sowohl im Laufe des Produktionsprozesses der Flasche auf deren Oberfläche gelangt sein als auch durch Adsorbition aus der eingefüllten Säure. Da die UCM jedoch auch in der Glasflasche nachgewiesen werden konnte, ist es wahrscheinlicher, daß sie aus der Säure selbst stammt. In diesem Fall kommen als Ursache dieser Kontamination Schmieröle aus Förderpumpen oder Kontaminationen großer Lagertanks oder Transporttanks in Frage.

### 5.3.5.4.3. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

#### 5.3.5.4.3.1. Kalibrierung

Bei den ersten Extraktionsexperimenten mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wurde festgestellt, daß sich bei der Desorption auf der Faser ein fest anhaftender Film aus Polyphosphorsäure bildete. Dieser Film störte die Desorption erheblich. Er ließ sich auch nach der Desorption nicht mehr durch Spülen mit Wasser entfernen. Deshalb wurde die Vorgehensweise modifiziert. Die Faser wurde nach der Extraktion für 5 Sekunden in intensiv gerührtes Wasser eingetaucht. Anschließend wird die Faser im Injektor desorbiert. Verluste durch das kurze Spülen der beladenen Faser konnten nicht festgestellt werden, der Extraktionsverlauf blieb exponentiell. Erst bei 15 Sekunden Spülzeit wurden leichte Verluste festgestellt.

Ansonsten wurde verfahren wie bei HCl. Extrahiert wurde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% (w/w) (Merck, VLSI Selectipur).

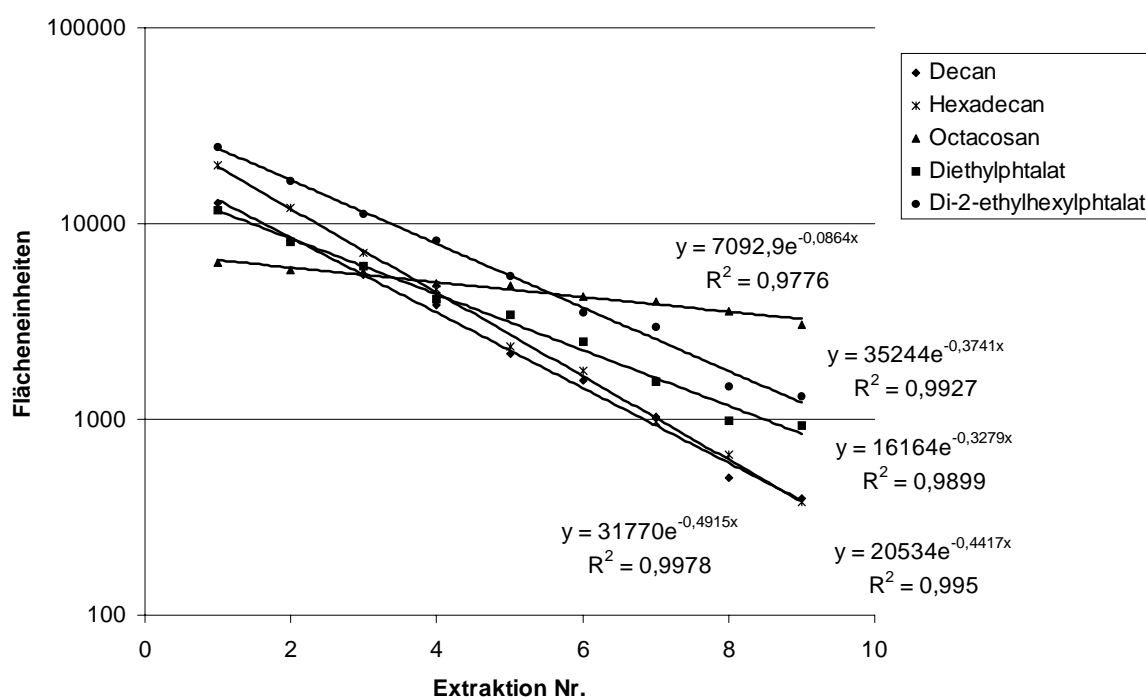


Abbildung 55: Extraktionsverlauf in 85% (w/w) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Die Kurven verlaufen ähnlich wie bei HCl, sie liegen jedoch etwas tiefer und flacher. Ursache ist die hohe Viskosität der Phosphorsäure, die die Diffusion der Analyten zur Faser verlangsamt.

Die Regressionskoeffizienten sind für die meisten Analyten  $>0,99$ . Die Auswertung der Ergebnisse der 2 ersten Extraktionen nach der MHE-Methode liefert Ergebnisse zwischen 9,40 und 10,9 ng bei einem Sollwert von 10 ng. Die Standardabweichung ist mit 4,5 % etwas höher als bei HCl. Die Nachweisgrenze lag für die untersuchten Substanzen zwischen 36,2 und 103 ng Kohlenstoff/l. Die Tabellen der Ergebnisse befinden sich in Anhang 8.2.9..

#### 5.3.5.4.3.2. Ergebnisse

Im Chromatogramm des Extrakts aus Phosphorsäure wurden Verbindungen gefunden, die in keiner der anderen untersuchten Chemikalien nachweisbar waren. Nur wenige dieser Substanzen konnten durch Analyse mittels GC-MS identifiziert werden. Neben den auch in HCl gefundenen Gruppen der n-Alkane und der stark ausgeprägten UCM wurden die Phtalate Dibutylphthalat und Di-2-ethylhexylphthalat sowie eine homologe Reihe von Alkoholen gefunden. Ihre Struktur konnte anhand von GC-MS Werten nicht eindeutig ermittelt werden.

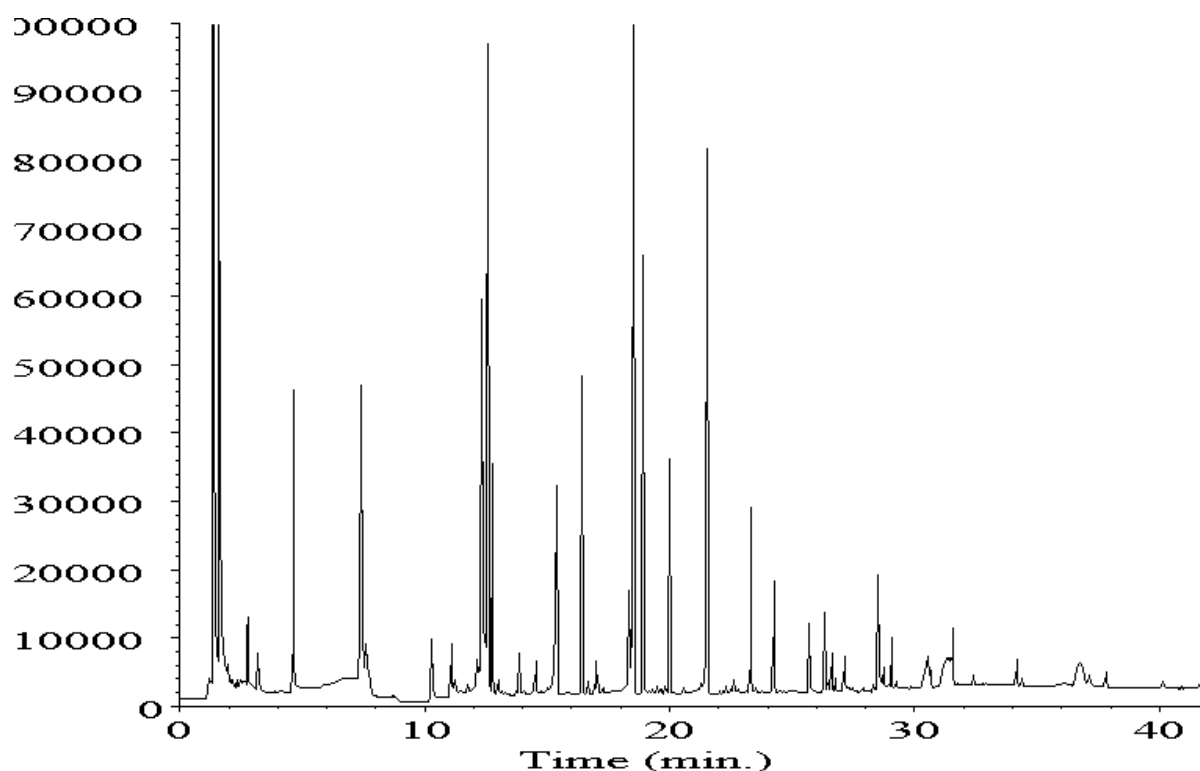


Abbildung 56: Typisches Chromatogramm aus der Extraktion von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Extraktion mit SPME, 30 min.

Das Spülen der Faser mit Wasser konnte die Phosphorsäure nicht restlos von der Faser entfernen. Reste davon verursachten Störungen im Chromatogramm. Dies wirkte sich in einer erhöhten Basislinie im vorderen Teil des Chromatogramms und in einigen breiten Peaks im weiteren Chromatogramm aus. Diese Störpeaks und die erhöhte Baseline rühren von einer beginnenden Zersetzung der stationären Phase der Trennsäule her. Diese Schädigung ist

jedoch für die Analysen nicht kritisch. Die Peaks bei Retentionszeiten  $< 10$  min. stammen aus dem zugesetzten Methanol.

Quantitative Analysen wurden für 3 Flaschen 85% Phosphorsäure durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 6: Gefundene organische Verunreinigungen in 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$

	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 85% Merck VLSI Selectipur	Standardabweichung (n=3)
n-Alkane	77,2 $\mu\text{g/l}$	13,2
Phtalate	35,6 $\mu\text{g/l}$	11,6
UCM	87,6 $\mu\text{g/l}$	26,1
Alkohole	42,7 $\mu\text{g/l}$	9,5
Nicht identifiziert	146,9 $\mu\text{g/l}$	10,0
Summe	390 $\mu\text{g/l}$	

Die Ergebnisse liegen in der Summe etwas höher als diejenigen aus 37 % HCl. Auch die Reproduzierbarkeit ist etwas schlechter. Dies kann durch den flacheren Verlauf der Extraktionskurven erklärt werden.

### 5.3.5.4.5.NaOH

#### 5.3.5.4.5.1. Kalibrierung

Die Experimente wurden mit 30% NaOH (Merck, Suprapur) durchgeführt. Bei NaOH blieb ebenso wie bei Phosphorsäure ein fester Belag auf der Faser zurück. Er wurde ebenfalls durch Spülen in Wasser vor der Desorption entfernt. Die Spülzeit betrug jedoch nur 2 Sekunden, da bei Spülzeiten > 5 Sekunden bereits Verluste nachweisbar waren. Die Vorgehensweise war analog der bei HCl. Auch hier werden nur die Extraktionskurven für 3 Alkane und 2 Phtalate dargestellt.

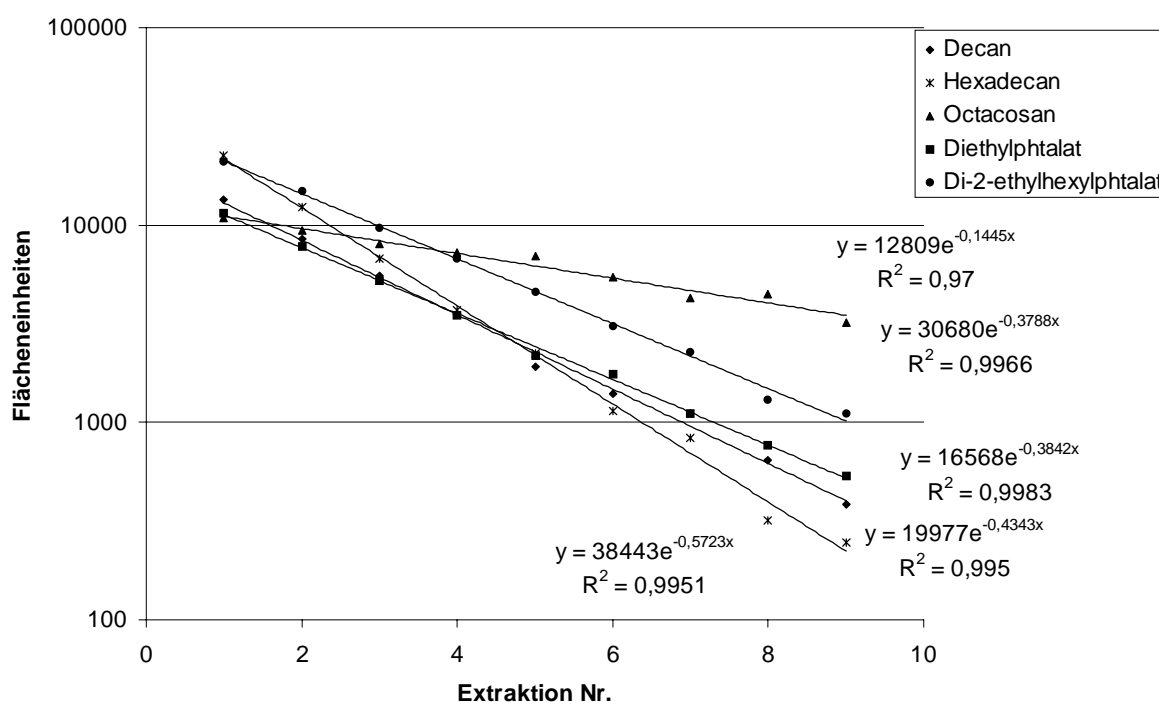


Abbildung 57: Extraktionsverlauf in 30 % (w/w) NaOH

Auch die Extraktionskurven sind denen von HCl sehr ähnlich, die Regressionskoeffizienten sind ebenfalls gut.

Die Auswertung der Extraktionsergebnisse ergab Werte zwischen 9,56 und 10,31 ng bei einem Sollwert von 10 ng. Die Standardabweichung betrug 2,2 %. Die Nachweisgrenze lag für die untersuchten Substanzen zwischen 39,5 und 71 ng Kohlenstoff/l.

Die vollständigen Ergebnisse sind in Anhang 8.2.9. tabelliert.

### 5.3.5.4.5. Ergebnisse

NaOH enthält von den untersuchten Chemikalien die meisten organischen Verunreinigungen. Neben den n-Alkanen mit geradzahlicher Kettenlänge finden sich noch weitere Alkane. Nach einer GC-MS-Analyse handelt es sich dabei nicht um Alkane mit ungeradzahlicher Kettenlänge, sondern um verschieden verzweigte Alkane. Von den Phtalaten sind Dibutylphtalat, Butylhexylphtalat, Di-2-ethylhexylphtalat und Dioctylphtalat vertreten, allerdings gegenüber den Alkanen in kleinen Mengen.

Die UCM ist bereits bei der hohen Skalierung des Chromatogramms deutlich erkennbar. Sie liegt hier zwischen 10 und 36 min. Retentionszeit. Dieser Bereich entspricht bei dem eingestellten Temperaturprogramm dem von Dieseldieselkraftstoff.

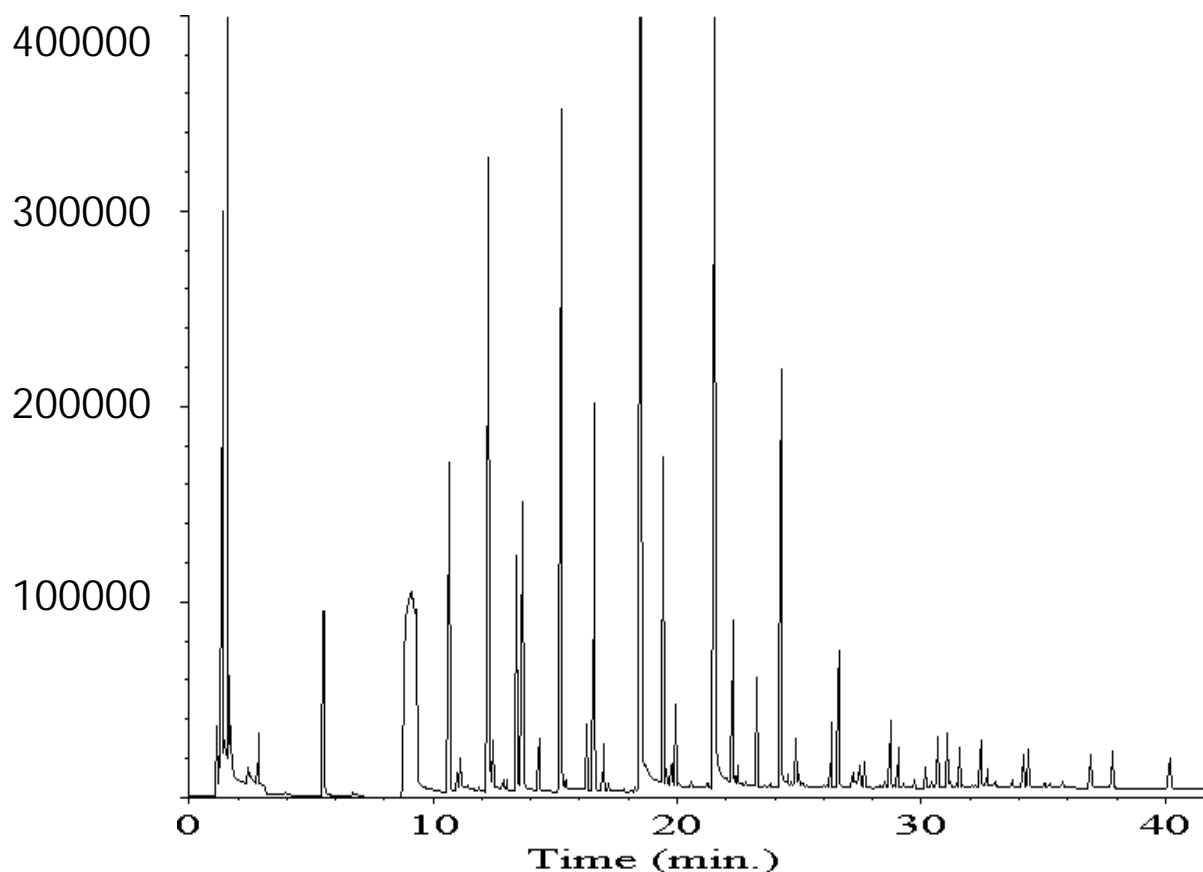


Abbildung 58: Typisches Chromatogramm der Extraktion von NaOH. Extraktion mit SPME, 30 min.

Proben aus 4 verschiedenen Flaschen von NaOH Suprapur wurden quantitativ untersucht. Von jeder Probe wurden 3 Analysen durchgeführt. Die Resultate werden in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7: Gefundene organische Verunreinigungen in 30 % NaOH

	NaOH Suprapur	Standardabweichung (n=4)
n-Alkane	756 µg/l	10,6
i-Alkane	213 µg/l	11,3
Phtalate	37,8 µg/l	8,6
UCM	425 µg/l	19,5
Summe	1431,8 µg/l	

Die in NaOH gefundenen Mengen an organisch gebundenem Kohlenstoff liegen weit über den in den anderen untersuchten Chemikalien gefundenen.

#### 5.3.5.4.4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

##### 5.3.5.4.4.1. Kalibrierung

Experimente wurden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% p.A. und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 31% VLSI Selectipur der Firma Merck, Darmstadt, durchgeführt. Die Vorgehensweise war analog der bei HCl. Auch hier werden nur die Extraktionskurven für 3 Alkane und 2 Phtalate dargestellt.

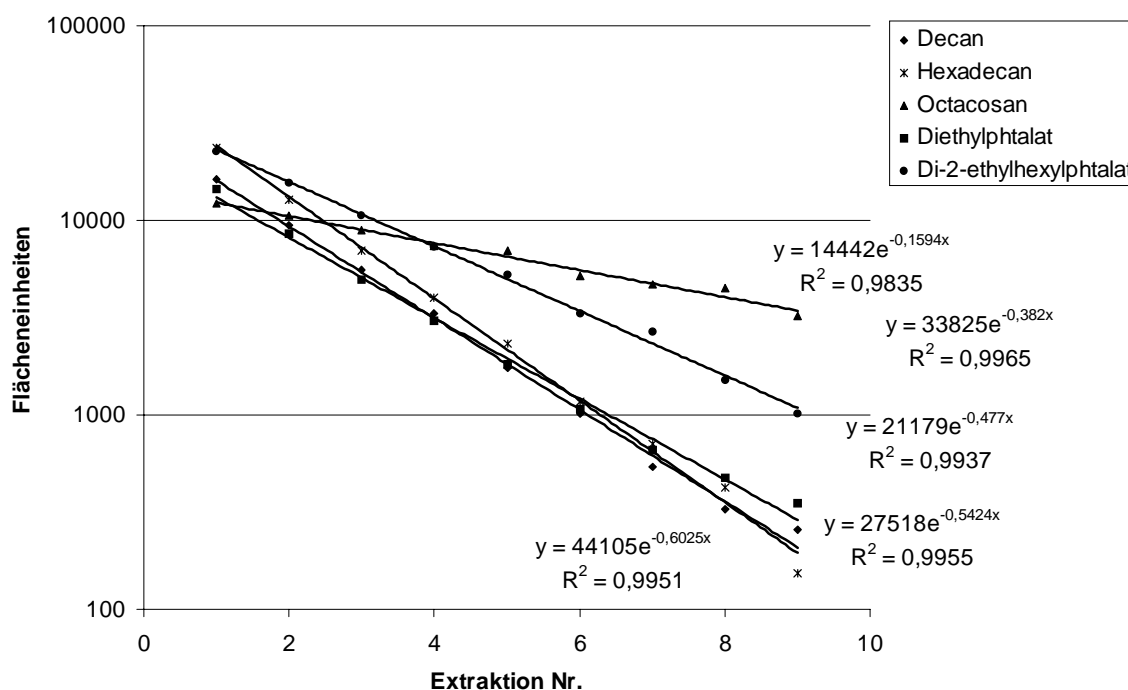


Abbildung 59: Extraktionsverlauf in 31% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Auch die Extraktionskurven sind denen von HCl sehr ähnlich, die Regressionskoeffizienten sind ebenfalls gut.

Die Auswertung der Extraktionsergebnisse ergab Werte zwischen 9,67 und 10,57 ng bei einem Sollwert von 10 ng. Die Standardabweichung betrug 2,9 %. Die Nachweisgrenze liegt für die untersuchten Substanzen zwischen 38 und 70 ng Kohlenstoff/l.

Die vollständigen Ergebnisse sind in Anhang 8.2.9. tabelliert.



### 5.3.5.4.4.2. Ergebnisse

Von den untersuchten Chemikalien zeigt  $\text{H}_2\text{O}_2$  die niedrigsten organischen Verunreinigungen. Von der homologen Reihe der n-Alkane konnten nicht alle Glieder gefunden werden. Von den Phtalaten sind Dibutylphtalat, Di-2-ethylhexylphtalat und Dioctylphtalat vertreten. Die UCM ist sehr schwach ausgeprägt. Dominanter Peak ist das 2,4,5-Tri-tert.-butylphenol, eine Verunreinigung aus den Labormöbeln bei 12,07 min. Retentionszeit.

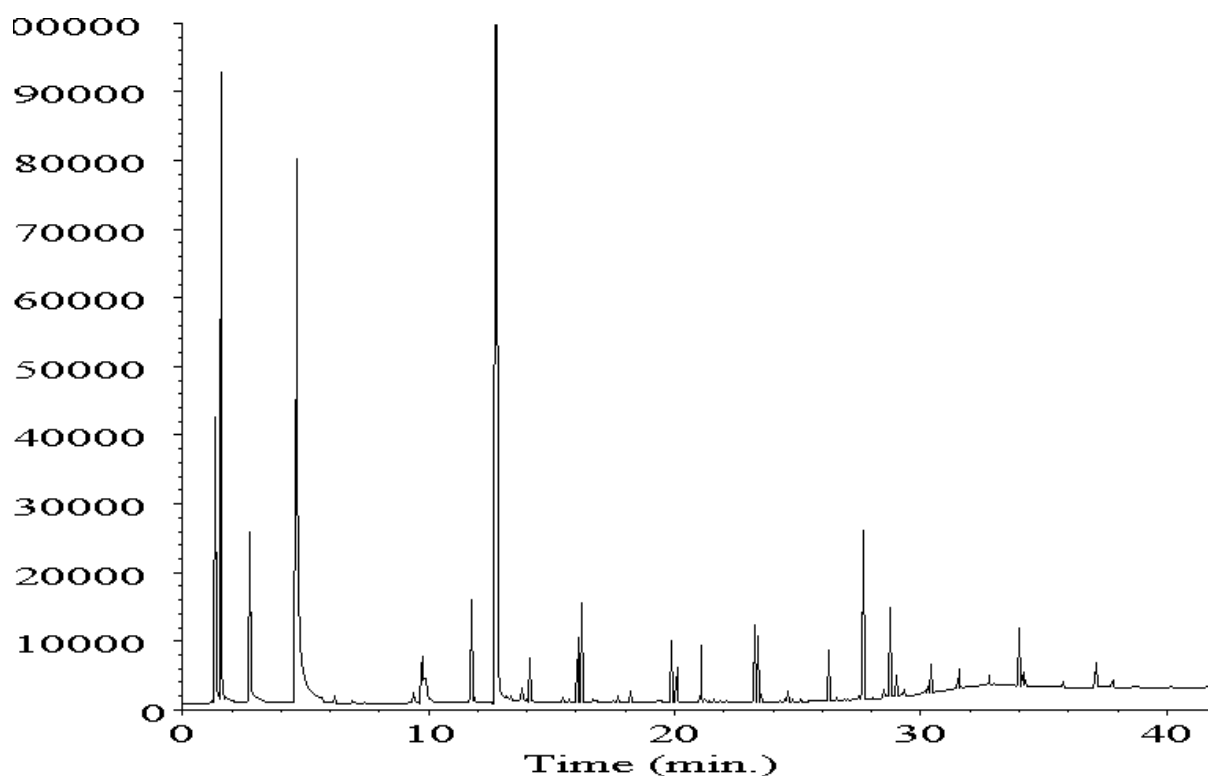


Abbildung 60: Typisches Chromatogramm aus der Extraktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Extraktion mit SPME, 30 min.

Quantitativ wurden 4 Flaschen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  VLSI Selectipur untersucht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 8: Gefundene organische Verunreinigungen in 31%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

	$\text{H}_2\text{O}_2$ Selectipur	Standardabweichung (n=4)
n-Alkane	68,1 $\mu\text{g/l}$	12,0
Phtalate	13,9 $\mu\text{g/l}$	10,9
UCM	21,4 $\mu\text{g/l}$	26,3
Summe	103,4 $\mu\text{g/l}$	

## 6. Schluß

Von den in dieser Arbeit entwickelten Verfahren erwiesen sich 3 als geeignet zur Extraktion organischer Kontaminationen aus Reinstwasser und aus korrosiven Chemikalien.

Für die Analyse von hochreinem Wasser wurde ein System entwickelt, das es erlaubt, auf Adsorberkartuschen angereicherte Analyten direkt auf die gaschromatographische Säule zu desorbieren. In dieser Arbeit wurden die Kartuschen am Entnahmeort des Reinstwassers beladen und anschließend im Labor getrocknet und desorbiert. Für den Einsatz in einer Produktionsanlage für Reinstwasser sollte dieser Prozeß weiter automatisiert werden, so daß die Bearbeitung vollständig am Entnahmeplatz stattfinden kann. Das System genügt hinsichtlich der Präzision den heutigen und zukünftigen Anforderungen. In den Nachweisgrenzen genügt das System den heutigen Anforderungen, eine weitere Verringerung der Nachweisgrenzen ist durch Erhöhung der extrahierten Wassermenge ohne Probleme möglich.

Für die Analyse korrosiver Flüssigkeiten wurden 2 geeignete Methoden entwickelt.

Die Flüssig/flüssig Mikroextraktion mit anschließendem Eindampfen des Extrakts unter Rückfluß erreicht sehr niedrige Nachweisgrenzen bei guter Präzision. Sie führt die leichtflüchtigen und die schwerflüchtigen Analyten vollständig der Analyse zu. Die Nachweisgrenze genügt heutigen und künftigen Anforderungen.

Als Nachteile dieser Methode sind der hohe Zeit- und Arbeitsaufwand zu nennen, die diese Methode eher als Bestätigungsmethode denn als Routinemethode erscheinen lassen. Durch eine Automatisierung der Extraktion und großvolumige Probenaufgabe kann dieser Aufwand jedoch erheblich reduziert werden.

Eine schnelle und bereits automatisierte Methode zur Analyse organischer Kontaminationen ist dagegen die SPME. Es sind jedoch keine Extraktionsphasen erhältlich, die eine Extraktion aus korrosiven Matrices erlauben. In dieser Arbeit wurden neue, korrosionsunempfindliche SPME-Phasen auf der Basis reinen Kohlenstoffs entwickelt. Die Extraktionsergebnisse dieser Phasen lagen höher als die kommerziell erhältlicher Silikonphasen.

In dieser Arbeit wurde erstmals eine matrixunabhängige Kalibriermethode für die SPME entwickelt. Diese Methode erlaubt es auch unidentifizierte Substanzen nach ihrem Kohlenstoffgehalt zu quantifizieren.

Die SPME kann nicht alle Analyten gleich gut extrahieren, sowohl leichtflüchtige als auch schwerflüchtige Analyten werden gegenüber den mittelflüchtigen Analyten diskriminiert. Die Nachweisgrenzen der einzelnen Analyten sind daher unterschiedlich. Die SPME eignet sich daher vor allem als schnelles, vollautomatisiertes Verfahren für Routinemessungen.

## 7. Literaturverzeichnis

- 1) The National Semiconductor Technology Roadmap, Semiconductor Industry Association, 1997.
- 2) R. Schieferstein, IBM Produktions GmbH, Werk Mainz, persönliche Mitteilung.
- 3) G. Schomburg, E. Bastian, H. Benlau, H. Husmann, F. Weeke, M. Oreans und F. Müller, J. High Resolut. Chromatography, 7, 1984.
- 4) K. Grob und Z. Li, J. Chromatogr., 473 (1989), 401.
- 5) K. Grob und Z. Li, J. Chromatogr., 473 (1989), 423.
- 6) E. Noroozian, F.A. Maris, M.W. Nielen, R.W. Frei. G.J. de Jong und U.A.Th. Brinkman, J. High. Resolut. Chromatogr./Chromatogr. Commun., 11 (1987), 17.
- 7) J.J. Vreuls, W.J.G.M. Cuppen, G.J. de Jong und U.A.Th. Brinkman, J. High Resolut. Chromatogr., 13 (1990), 157.
- 8) E. Dolecka, R.G. Bunschoten, V. Engelen, D. de Jong und U.A.Th. Brinkman, J. High Resolut. Chromatogr. 13, (1990), 405.
- 9) H.G. Mol, HG. M. Janssen, C.A. Cramers und U.A.Th. Brinckman, J. High Resolut. Chromatogr., 16 (1993), 456.
- 10) F.J. Señoráns, M. Herraiz und J. Tabera, J. High. Resol. Chromatogr., 18 (1995), 433.
- 11) H.G.J. Mol, H.-G. Janssen und C.A. Cramers, Tagungsband 15. Int. Symp. on Capillary Chromatography, Riva del Garda, (1993), 382.
- 12) K. Grob und D. Fröhlich, J. High Resolut. Chromatogr., 16 (1993), 224.
- 13) H.J. Cortes, C.D. Pfeiffer und B.E. Richter, J. High Resolut. Cromatogr., Chromatogr. Commun., 8 (1995), 469.
- 14) F. Munari und K. Grob, J. Chromatogr. Sci., 28, (1990), 61.
- 15) W. Vogt, K. Jacob, H.W. Obwexer, J. Chrom. 174, 1979, S. 437
- 16) W. Vogt, K. Jacob, A-B. Ohnesorge, H.W. Obwexer, J. Chrom. 186, 1979, S. 197
- 17) K. Grob, S. Brem und D. Fröhlich, J. High Resolut. Chromatogr., 15 (1992), 659.
- 18) C.L Arthur, J. Pawliszyn, Anal. Chem. 1990, 62, 2145

- 19) J. Pawliszyn, Solid Phase Microextraction, 1997 New York, Wiley-VCH
- 20) Supelco Produktinformation zu Carboxen B
- 21) B. Kolb, L.S. Ettre, Static Headspace Gas Chromatography - Theory and Practice, 1997, New York, Wiley-VCH
- 22) D. Louch, S. Mothlag, J. Pawliszyn, Anal. Chem. 64, 1992, 1187
- 23) Jiu Ai, Anal. Chem. 1997, 69, S. 1230
- 24) Jiu Ai, Anal. Chem. 69, 1997, S. 3260
- 25) Hai Bin Wan, Hua Chi, Ming Keong Wong, Chup Yew Mok, Analytica Chimica Acta, 298, 1994, S. 219
- 26) D. Djozan, Y. Assadi, 20. International Symposium on Capillary Chromatography, 1998, Riva del Garda
- 27) D. Djozan, Y. Assadi, J. Chrom., 697 (1-2), 1995, 525
- 28) E.D. Conte, D.W. Miller, J. High Resol. Chromatogr., 19. 1996, S. 294
- 29) Hewlett Packard Reference Manual GC 5890, 6-6
- 30) Prof. Dr. Dinges, Universität Mainz, persönliche Mitteilung
- 31) CD Römpp Chemie Lexikon Version 1.0, 1995, Stuttgart/New York
- 32) B.V. Joffe, A.G. Vitenberg, Chromatographia 11 (1978), No. 5, S. 282.
- 33) M.S. Redstone, HSGC, Fa. Hewlett-Packard, Part. Nr. 5955-9092, 3/85.
- 34) B. Kolb, P. Poposil. M. Auer, Angew. Gaschromatographie, Bodenseewerk Perkin-Elmer (1981) Heft 38.
- 35) B. Kolb, P. Poposil, Chromatographia 10, (1977), No. 12, S 705.
- 36) B. Kolb, L.S. Ettre, Static Headspace Gas Chromatography - Theory and Practice, Wiley-VCH, 1997, New York
- 37) S. Schlömski, persönliche Mitteilung, TU Darmstadt, 1997.

## 8. Anhang

### 8.1. Qualitätssicherung

#### 8.1.1. Überwachung GC/FID

Zur Überwachung des Gaschromatographen mit FID wurden 2 Kontrollkarten geführt.

##### 8.1.1.1. Kontrollkarte Peakfläche

Der Detektor und das Aufgabesystem wurden durch die Peakfläche des Standards n-Butan überwacht. Der Standard wurde mittels eines Injektionsventils mit einer Probeschleife von 0,5 µl aufgegeben. Da diese Menge immer noch weit über der in den Analysen zu erwartenden lag, wurde sie durch einen Splitfluß von 1:200 verringert. Dies entspricht einer Injektion von 13,22 ng Kohlenstoff. Üblicherweise wurden an einem Meßtags mehrere Standardinjektionen durchgeführt. Daher ist statt des Datums die laufende Nummer der Injektion aufgetragen.

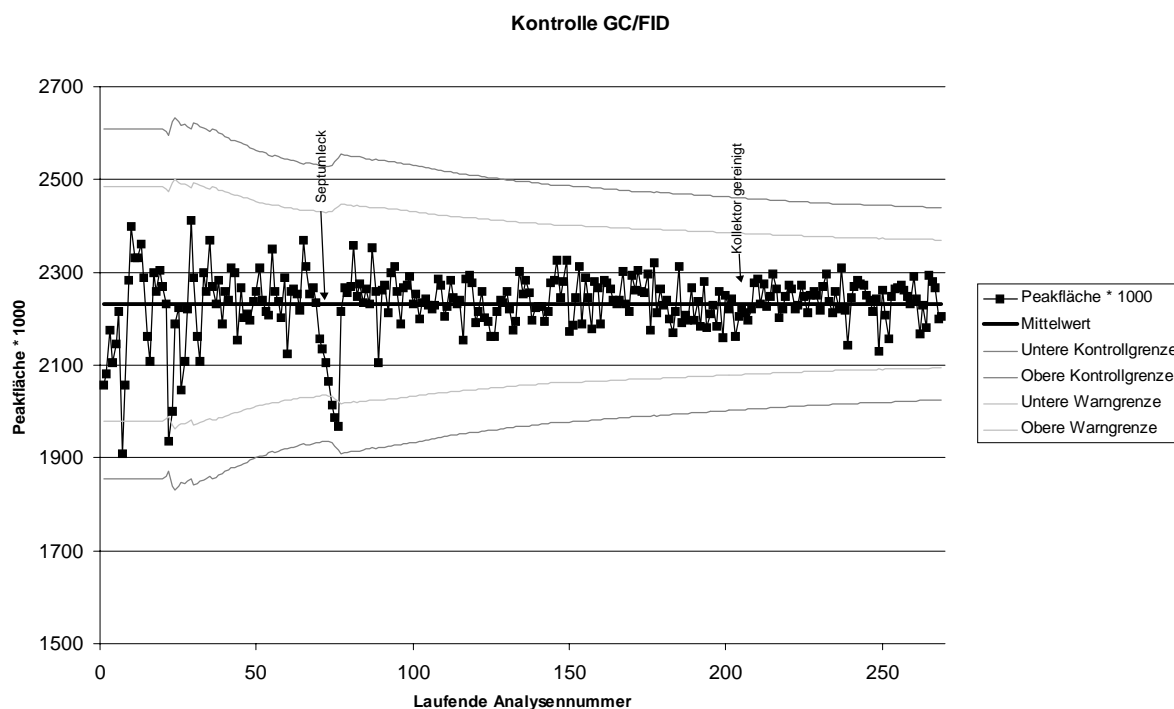


Abbildung 61: Ausschnitt aus der Peakflächenkontrollkarte GC/FID

Fehlerquellen waren Septumlecks, Septumpartikel in der Vorsäule und Verschmutzung des FID. Die anfänglich stärkeren Schwankungen sind auf Injektionsfehler zurückzuführen. Mit zunehmender Übung werden die Werte besser reproduzierbar.

#### 8.1.1.2. Kontrollkarte Retentionszeit GC/FID

Die chromatographischen Eigenschaften des Systems wurden über die Retentionszeit des Standards kontrolliert. Da die Standards hintereinander während eines Analysenlaufs injiziert wurden, konnte nur der erste Peak zur Retentionszeitbestimmung herangezogen werden.

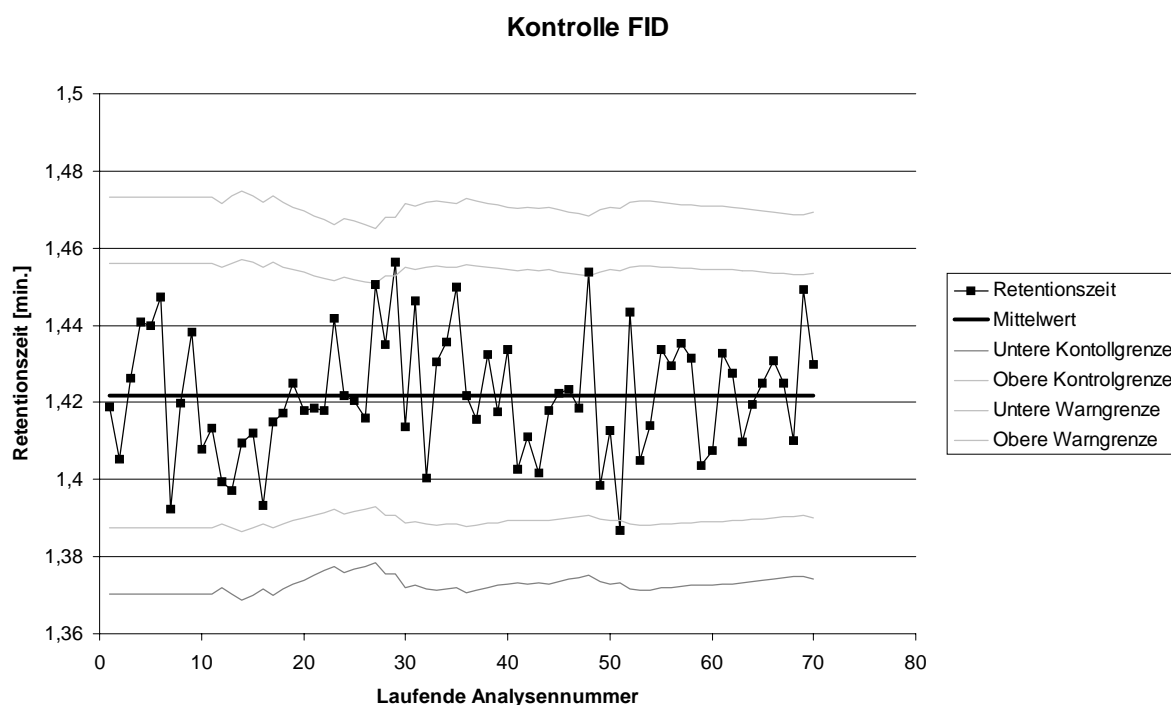


Abbildung 62: Ausschnitt aus der Retentionszeitkontrollkarte GC/FID

Der abgebildete Ausschnitt aus der Retentionszeitkontrollkarte umfaßt denselben Zeitraum wie die Peakflächenkontrollkarte. Die Störung der Peakfläche durch ein Septumleck wirkt sich in den Retentionszeiten noch nicht erkennbar aus.

Blindwerte der zu untersuchenden Substanzen wurden nicht festgestellt und daher auch nicht überwacht.

## 8.1.2. Überwachung GC/MS

Die Überwachung des GC/MS erfolgte in 2 getrennten Karten. Die Eigenschaften des Massenspektrometers wurden über den internen Standard Perfluortributylamin (PFTBA) überwacht.

### 8.1.2.1. Signalintensität

Das Massenspektrometer nutzt das PFTBA zur Einstellung des Quadrupols und der Linsen der Ionenoptik mittels eines automatischen Algorithmus (Autotune). Da elektronische Geräte eine gewisse Drift aufweisen, muß diese Einstellung in Zeitabständen von etwa 1 Woche wiederholt werden. Dabei wird primär die Lage der Einzelmassen eingestellt. Die Intensität der einzelnen Massen und das Verhältnis dieser Intensitäten genießen bei dem Autotune keine Priorität. Entsprechend schwanken diese Werte stark. Die folgende Abbildung zeigt die Spannung des Sekundärelektronenvervielfachers und die Verhältnisse der Ionen 219 und 502 zum Ion 69. Das Ion 69 wird immer als 100 % angenommen.

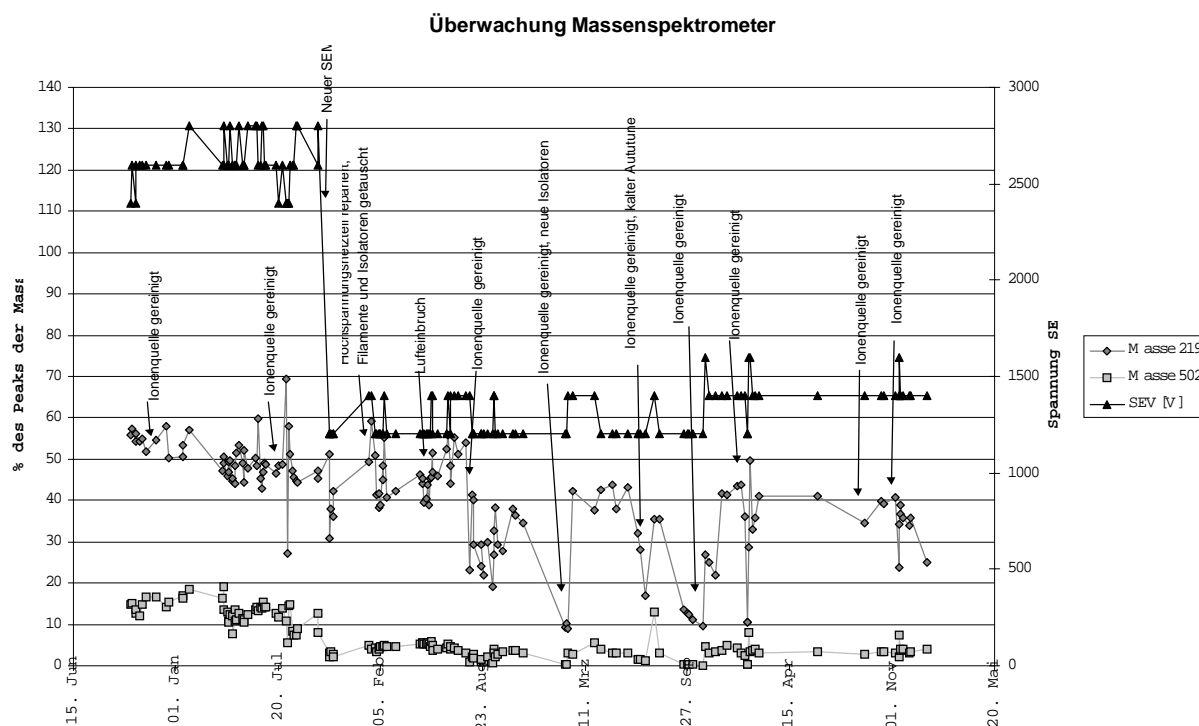


Abbildung 63: Relative Signalintensität der Massen 219 und 502, Spannung Elektronenmultiplier (SEV).

Wegen der starken Schwankungen wurde nur dann eingegriffen, wenn das Signal des Ions 502 unter 15 % der Intensität des Ions 69 bei dem Anfangs eingesetzten Sekundärelektronenvervielfacher, beziehungsweise 2 % bei dem später eingesetzten, abfiel.



Das Reinigen der Ionenquelle löste fast immer das Problem. Weitere Störungen waren ein abgenutzter Photomultiplier, der Ausfall des Hochspannungsnetzteils, Lecks im Massenspektrometer, ein Kurzschluß in der Ionenquelle sowie defekte Elektronenemitter (Filamente).

#### 8.1.2.2. Kontrollkarte Retentionszeit GC/MS

Die chromatographischen Eigenschaften des Systems wurden über die Retentionszeit Standards Hexachlorbenzol überwacht. Da meist mehrere Analysen am Tag ausgewertet wurden, tritt hier die laufende Nummer der Analyse an die Stelle des Datums. Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus der Regelkarte für die Retentionszeit. Ein Austausch der Vorsäule war nach 50-70 Analysen nötig. Da beim Austausch immer auch ein Stück der Trennsäule abgeschnitten werden muß, sinkt die Retentionszeit nach jedem Austausch schlagartig ab. Anschließend wurde mit den ersten 10 Meßwerten mit der neuen Vorsäule wieder die Kontrollgrenzen bestimmt.

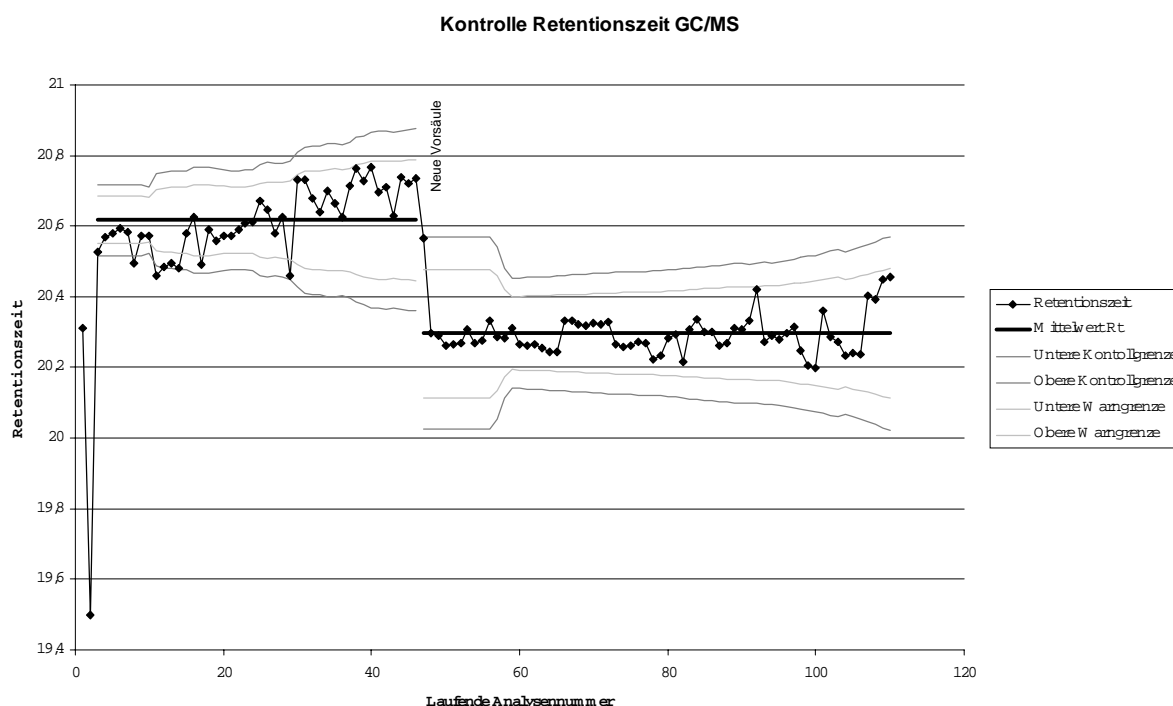


Abbildung 64: Kontrollkarte Retentionszeit GC/MS

Zu anderen Störungen kam es im Verlauf dieser Arbeit nicht.

## 8.2. Meßwerte

### 8.2.1. Wiederfindung in den SPE-Experimenten

Wiederfindung der Analyten in % aus HCl mit SPE und LLE. SPE mit ODS und Carbpac B.

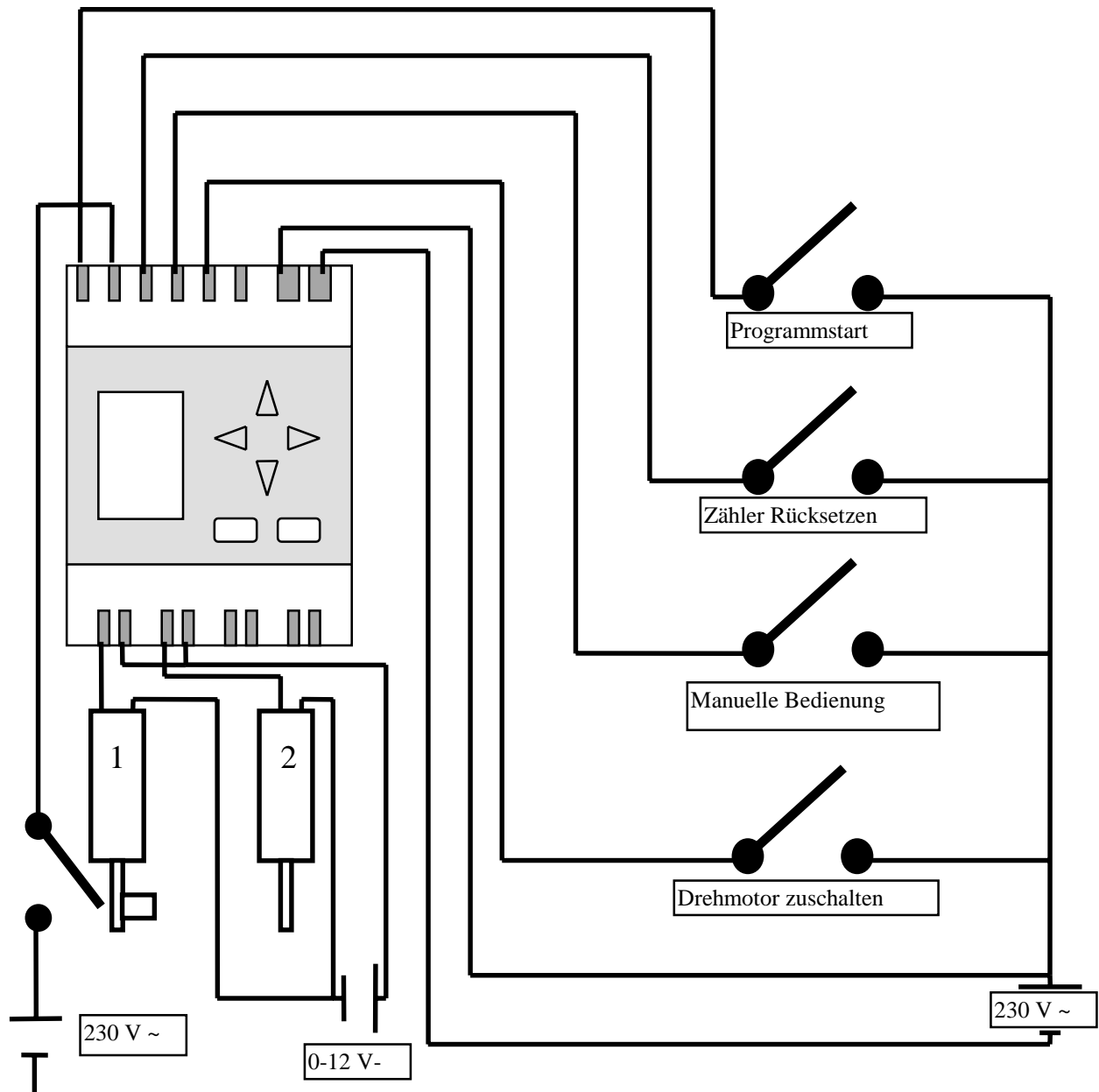
	LLE	Carbpac	ODS	
	36,49	3,82	11,17	Decan
	32,39	4,46	6,30	Dodecan
	46,42	0,00	13,02	Tetradecan
	81,17	12,51	12,51	Hexadecan
	106,85	13,58	35,65	Octadecan
	109,23	11,84	25,75	Cosan
	102,18	8,08	24,42	Docosan
	98,13	0,00	17,55	Tetracosan
	100,81	3,60	5,52	Hexacosan
	103,10	2,32	7,54	Octacosan
	28,67	81,08	35,95	Dimethyl phthalat
	105,94	116,38	33,42	Dibutylphthalat
	97,42	2,40	15,65	Butylhexyl phthalat
	105,63	91,39	19,14	Di-2-ethylhexyl phthalat
	71,98	15,59	0,00	Diocetyl phthalat

Wiederfindung der Analyten in % aus HCl mit SPE auf Carbpac B und der Probeflasche sowie LLE.

FL + CP	LLE	
67,77	36,49	Decan
71,53	32,39	Dodecan
78,34	46,42	Tetradecan
86,98	81,17	Hexadecan
102,52	106,85	Octadecan
105,58	109,23	Cosan
103,58	102,18	Docosan
98,36	98,13	Tetracosan
96,85	100,81	Hexacosan
112,03	103,10	Octacosan
37,56	28,67	Dimethyl phthalat
100,23	105,94	Dibutyl phthalat
103,58	97,42	Butylhexyl phthalat
112,02	105,63	Di-2-ethylhexyl phthalat
78,20	71,98	Diocetyl phthalat

## 8.2.2. Beschichtungsapparatur

### 8.2.2.1. Elektrische Verschaltung

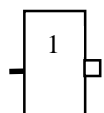


Verschaltung der Motorsteuerung für die Beschichtungsvorrichtung. 1: Hubmotor, 2: Drehmotor. Die Eingänge werden mit 230 Volt Wechselstrom geschaltet, als Nulleiter dient der Nulleiter der Spannungsversorgung für die Steuerung. Die Zählimpulse kommen von einem auf der Welle des Hubmotors montierten Mikroschalter, es werden die ansteigenden Flanken des Schalters gezählt. Die anderen Funktionen werden durch Kippschalter ausgelöst. Durch Betätigung des Schalters „Programmstart“ beginnt die Beschichtung. Der Schalter

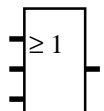
„Zähler Rücksetzen“ stellt den Speicher des internen Zählers auf Null. Auch bei Programmstart wird der Zähler auf Null zurückgesetzt. Der Schalter „Manuelle Bedienung“ startet die Motoren, ohne daß das Programm gestartet wird. Es werden dann auch keine Zählimpulse registriert. Diese Funktion dient dazu, die zu beschichtende Faser in eine beliebige Position zu bringen. Der Schalter „Drehmotor zuschalten“ erlaubt es den Drehmotor An- und Abzuschalten. Ist dieser Schalter gesetzt, so läuft der Drehmotor immer dann, wenn auch der Hubmotor läuft.

### 8.2.2.2. Schaltprogramm

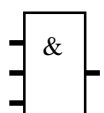
Die Schaltlogik der Kleinststeuerung Siemens LOGO! beruht auf der Booleschen Logik. Die Symbolik und die Sonderfunktionen sind aus der Technik der Relaissteuerungen entlehnt. Im folgenden werden die verwendeten Funktionen und die dazugehörigen Symbole erläutert.



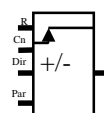
Dieses Schaltsymbol entspricht einem logischen „Not“. Liegt am Eingang eine logische 1 an, so liefert der Ausgang eine logische 0 und umgekehrt.



Dieses Schaltsymbol entspricht einem logischen „Oder“. Liegt an einem der Eingänge eine logische 1 an, so liefert der Ausgang eine logische 1. Liegt an allen Eingängen eine logische 0 an, so liefert der Ausgang eine logische 0.



Dieses Schaltsymbol entspricht einem logischen „Und“. Liegt an allen Eingängen eine logische 1 an, so liefert der Ausgang eine logische 1. Liegt an mindestens einem Eingang eine logische 0 an, so liefert der Ausgang eine logische 0.



Dieses Schaltsymbol entspricht einem Zählerbaustein. Er besitzt 4 Eingänge und einen Ausgang. Der Eingang „R“ setzt den Zähler auf 0 zurück, wenn eine logische 1 anliegt. Der Eingang „Cnt“ ist der Zähl Eingang. Jedesmal, wenn der Eingangszustand von einer logischen 0 zu einer logischen 1 wechselt, wird der Zählerstand um 1 verändert. Der Zustand des Eingangs „Dir“ bestimmt die Zählrichtung. Er ist mit der Funktion „lo“ dauerhaft auf eine logische 0 gesetzt. Dadurch wird der Zähler bei jedem Zählimpuls erhöht. d.h., es wird von 0 aufwärts gezählt. Der Eingang „Par“ liefert den

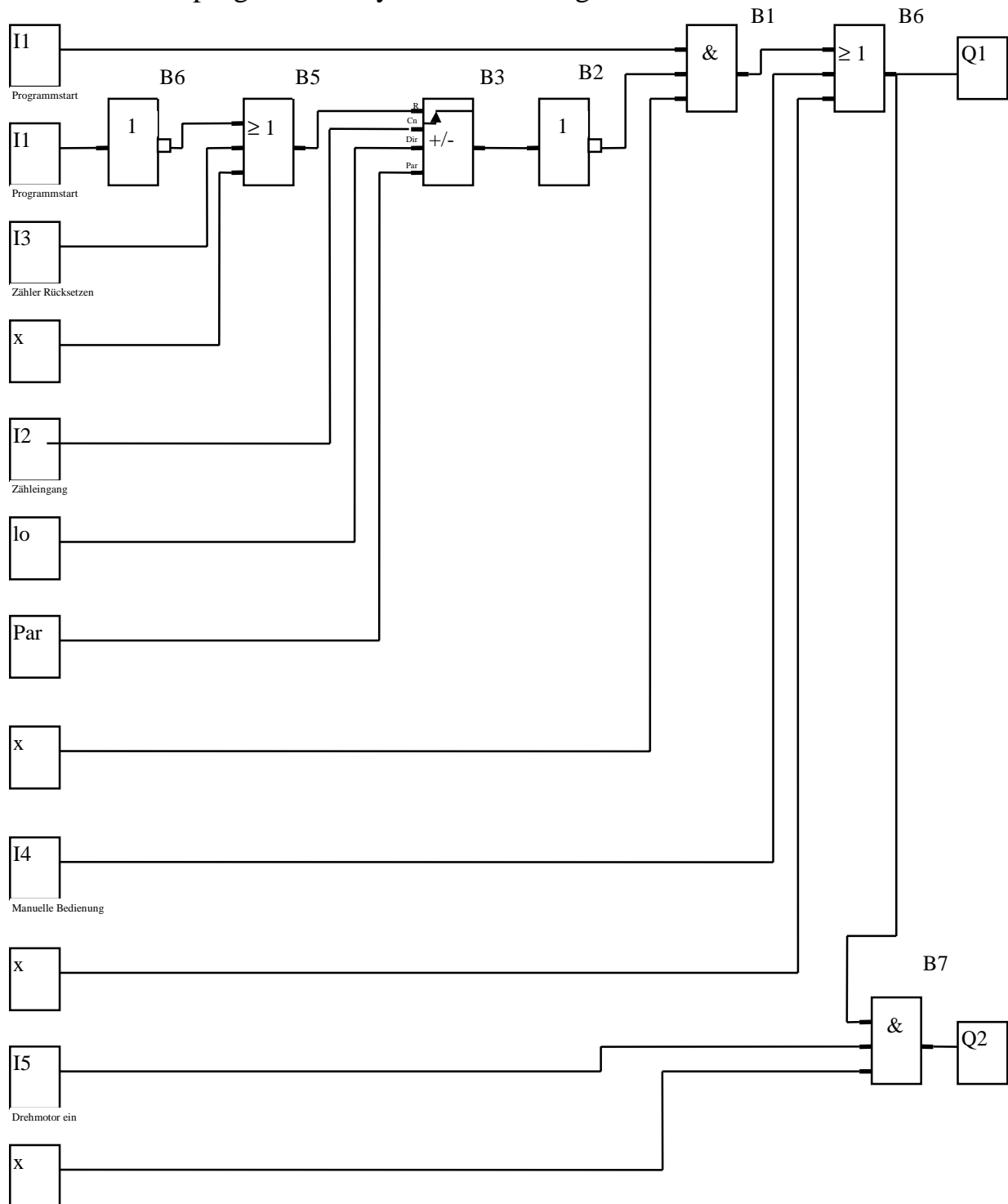
Sollwert des Zählers. Ist der Zählerstand  $\geq$  Par, so liefert der Ausgang eine logische 1, sonst eine logische 0.

„x“            Schaltet einen nicht benötigten Eingang eines Schaltsymbols aus.

I1 - I5        sind Eingänge. Eine am Eingang anliegende Spannung von  $\geq 80$  V bedeutet eine logische 1, kleinere Spannungen ergeben eine logische 0.

Q1, Q2 sind Relaisausgänge. Liegt an ihrem Eingang eine logische 1 an, so wird das Relais durchgeschaltet, der angeschlossene Motor beginnt zu laufen. An Q1 ist der Hubmotor angeschlossen, an Q2 der Drehmotor.

### 8.2.2.3. Schaltprogramm in Symboldarstellung



### 8.2.4. Versuchsdesign und Meßwerte für Beschichtungsexperiment

Hub [mm/h]	dS [mg/ml]	µm Schichtdicke
49,581	5	4
29,859	10	7
70,248	10	15
11,799	15	27
49,581	15	36
91,791	15	21
29,859	20	41
70,248	20	53
49,581	25	51

1. Spalte: Hubgeschwindigkeit in mm/h bei den Beschichtungsexperimenten
2. Spalte: Dichte der Aufschlämmung in mg Carbopack B/ml Dibrommethan
3. Spalte: Gemessene Schichtdicke auf der Faser in µm

### 8.2.5. Berechnung der stufenweisen Extraktion nach Liu Ai.

Extraktion Nr.	20 min. Extraktion [ng]	5 min. Extraktion[[ [ng]
1	518,09	166,81
2	249,67	138,99
3	120,32	115,80
4	57,98	96,49
5	27,94	80,39
6	13,47	67,00
7	6,49	55,81
8	3,13	46,50

Berechnet wurden 8 Extraktionsschritte mit den Werten für Phenylethanol nach Ref. 23. Ausgangsmenge waren 1000 ng. Berechnet für 20 min. und 5 min. Extraktionszeit für jeden Schritt.

### 8.2.6. Mathematische Behandlung der Extraktion außerhalb des Gleichgewichtszustandes

Die Methode ist anwendbar, wenn bewiesen wird, daß eine Reihe von Extraktionen in regelmäßigen, aber nicht zur Gleichgewichtseinstellung genügenden Zeitabständen, ebenfalls zu einer streng exponentiellen Abnahme der extrahierten Analytmenge führt.

Die Formel für die Extraktion im Gleichgewicht ist<sup>19</sup>:

$$(1) \quad n_f = \frac{KV_f V_l}{KV_f + V_l} C_0$$

Mit:  $n_f$  = Extrahierte Menge im Gleichgewicht bei der ersten Extraktion  
 $K$  = Verteilungskoeffizient  
 $V_l$  = Volumen der Flüssigphase  
 $V_f$  = Volumen der Extraktionsphase  
 $C_0$  = Anfangskonzentration in der Flüssigphase

Die einzige Variable ist dabei  $C_0$ , alle anderen Parameter sind unter den experimentellen Bedingungen Konstanten. Die Formel kann daher auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$(2) \quad n_f = \alpha C_0 \quad (3) \quad \alpha = \frac{KV_f V_l}{KV_f + V_l}$$

Die Formel für den zeitlichen Verlauf einer einstufigen Extraktion ist<sup>23</sup>

$$(4) \quad n_t = n_f (1 - \exp\{-at\})$$

Mit:  $n_t$  = Extrahierte Menge zum Zeitpunkt  $t$   
 $n_f$  = Extrahierte Menge im Gleichgewicht  
 $a$  = Konstante  
 $t$  = Extraktionszeit

oder:

$$(5) \quad n_f = \frac{n_t}{1 - \exp\{-at\}}$$

Dieser Ausdruck wird für  $n_f$  in Gleichung 4 eingesetzt:

$$(6) \quad \frac{n_t}{1 - \exp\{-at\}} = \alpha C_0$$

oder:

$$(7) \quad n_t = \alpha (1 - \exp\{-at\}) C_0$$



der Ausdruck  $(1 - \exp\{-at\})$  ist konstant, solange die Extraktionszeit  $t$  konstant ist. Damit wird:

$$(8) \quad n = \beta C_0 \quad \text{mit:} \quad \beta = \alpha(1 - \exp\{-at\})$$

somit ist  $n_t$  direkt proportional zu  $n_f$ , und die Gleichung ist vom selben Typ wie Gleichung 2. Damit ergibt sich bei den Extraktionen wieder eine exponentielle Funktion mit der Form  $y = A \exp\{-kt\}$ . Durch die unvollständige Gleichgewichtseinstellung ergibt sich lediglich ein anderer Wert für  $A$ .

### 8.2.7. Meßwerte für das PFBHA-Derivat von Pentanal

Extraktion Nr.	Pentanal
1	7094753
2	4449956
3	2725760
4	1656931
5	1046330
6	640197
7	397630
8	201165
Summe	18559706
Berechnet	19031903,1
Fehler %	2,48108171

Ausgewertet wurde eine Reihe von Meßwerten aus Ref. 37. Die Meßwerte wurden aufsummiert und mit der Berechnung den ersten 2 Meßwerten nach Gleichung (12) verglichen.

### 8.2.8. Meßwerte für Aldrin

Extraktion Nr.	Aldrin
1	12384
2	5982
3	2445
4	1394
5	431
6	413
Summe	23049
Berechnet	23955,55
% Abweichung	3,93

Ausgewertet wurde eine eigene Meßreihe mit Chlorpestiziden. Ausgangsmenge war 2 ng Aldrin in 2 ml eines Gemischs aus 80 % Wasser und 20 % Methanol. Das Methanol wurde benötigt, um Wandadsorption zu verhindern. Es wurde je 15 min. mit einer 30 µm Methylsiliconphase extrahiert.

Die Meßwerte wurden aufsummiert und mit der Berechnung aus den ersten 2 Meßwerten nach Gleichung (12) verglichen.

## 8.2.9 Kalibrierdaten für die Extraktion aus Halbleiterchemikalien

### Kalibrierdaten für 37% (w/w) HCL

ng C	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
10,46	233,08	324,22	592,21	1077,46	1791,93	3155,79	5425,29	9302,72	15981,82	Decan
9,55	189,53	281,17	479,23	889,03	1589,55	2770,23	4885,23	8587,18	15224,64	Dodecan
10,04	204,15	360,99	634,55	1080,00	1970,40	3349,43	5954,86	10490,42	18381,08	Tetradec
10,31	176,93	300,93	703,89	1219,58	2154,36	3821,82	6915,79	12398,69	22225,57	Hexadec
9,91	436,74	622,74	1135,20	1687,36	2865,80	4829,13	7914,76	12960,79	21331,51	Octadec
9,77	637,72	976,11	1635,65	2300,48	3699,34	5711,35	8838,42	13595,98	21025,53	Cosan
9,67	1032,86	1446,93	2009,31	3258,44	4554,88	6575,54	9482,37	13764,23	19828,09	Docos
9,42	1649,92	2395,20	3062,96	4181,43	5500,32	7264,35	9660,84	12789,02	16974,23	Tetracos
10,29	3135,00	3301,67	4655,72	5432,68	6695,31	8020,15	9737,16	11749,76	14236,00	Hexacos
9,92	4052,32	4806,81	4788,35	5657,27	6267,96	7153,89	8405,46	9541,64	10962,03	Octacos
10,74	703,04	824,31	1276,34	1982,57	2727,82	3977,69	5688,66	8306,90	11936,53	Diethylpht
10,39	752,92	1292,39	1716,26	2597,38	3614,36	5228,21	7354,93	10485,29	14824,02	Dibutylpht
10,57	274,60	483,29	825,77	1478,96	2665,93	4688,68	8150,05	14167,94	24676,83	Butylhexylpht
10,12	1222,08	1644,19	2599,98	3882,55	5318,68	7624,26	10917,10	15407,78	21879,33	Di-2-ethylhexylpht
10,14	1360,66	1861,69	2606,15	3801,23	5439,71	7678,80	10974,77	15518,22	22108,85	Dioctylpht

## Kalibrierdaten für 85% (w/w) HCl

ng C	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
9,67	392,43	503,72	1027,16	1570,07	2170,77	3831,09	5521,22	8134,79	12685,19	Decan
10,89	845,21	665,37	1011,26	1534,23	2334,00	3783,59	5886,15	9156,94	14269,35	Dodecan
9,76	120,75	716,75	775,03	1397,99	2387,12	3895,80	5828,08	9619,17	15083,56	Tetradec
10,38	378,41	663,78	978,72	1764,05	2368,06	4642,37	7140,55	12071,41	19885,18	Hexadec
9,63	742,34	1000,25	1306,29	2006,34	3059,34	5206,42	8011,57	11803,54	17802,59	Octadec
9,40	1821,91	1398,22	2630,04	2921,30	5351,76	6269,53	8835,18	12240,97	17724,02	Cosan
9,67	2458,15	3242,97	3452,96	4402,91	5803,50	6894,51	8968,60	11650,74	15231,04	Docos
9,72	3182,35	3407,65	3952,71	4964,23	6212,01	6424,98	8197,61	10432,88	12703,34	Tetracos
10,17	4338,34	2924,11	4859,38	5164,55	5327,42	6720,54	6882,64	7947,24	8939,90	Hexacos
9,74	3065,60	3574,63	4011,62	4261,40	4851,19	4928,46	5629,12	5836,73	6316,93	Octacos
10,38	935,16	981,52	1566,60	2491,54	3441,25	4121,75	6037,87	8124,58	11782,10	Diethylpht
10,10	120,95	1544,70	2245,02	3288,26	3882,64	5571,11	7540,36	9655,40	13192,22	Dibutypht
10,60	227,09	395,14	748,98	1514,86	2217,30	4236,66	7780,23	14358,15	25898,15	Butylhexylpht
10,36	1314,53	1481,43	2952,25	3544,53	5372,16	8201,68	11252,97	16558,79	24446,62	Di-2-ethylhexylpht
10,64	2103,72	1679,41	3260,80	4053,45	6129,87	8372,56	11101,32	14393,57	19069,86	Diocetylpt

## Kalibrierdaten für 31% (w/w) NaOH

ng C	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
9,94	386,44	647,60	1103,32	1397,29	1926,92	3539,75	5506,62	8470,50	13448,55	Decan
10,21	187,37	321,75	666,04	1042,21	1883,41	3099,17	5151,45	9061,67	15495,28	Dodecan
10,23	214,18	537,58	731,77	1163,15	2068,54	3487,34	6217,79	10676,10	18634,37	Tetradec
10,31	248,33	320,56	837,10	1146,02	2233,68	3721,86	6778,15	12414,60	22405,55	Hexadec
9,92	286,35	725,53	1173,10	1798,73	2908,40	5132,38	8194,36	13019,19	21561,53	Octadec
10,19	781,65	1163,42	1869,33	2344,01	4039,99	6133,94	9510,74	14128,58	21739,88	Cosan
10,06	1470,52	1883,59	1802,21	3523,72	4841,71	6815,74	9623,65	13949,73	19712,46	Docos
10,22	1593,50	2233,13	3403,25	4038,63	5887,14	7452,88	10026,42	13198,76	17124,73	Tetracos
9,94	1647,17	2874,53	5061,04	5111,79	7362,57	7907,56	9456,97	11730,80	14344,11	Hexacos
10,01	3201,25	4444,38	4294,33	5479,27	6960,53	7286,55	8018,16	9450,59	10822,19	Octacos
9,88	536,97	762,39	1115,26	1745,64	2193,92	3520,39	5213,37	7855,69	11543,07	Diethylpht
9,57	567,45	1034,95	1204,43	2048,42	2930,89	4165,20	6570,07	9827,94	14079,07	Dibutypht
10,22	204,91	422,81	522,22	1428,49	2322,59	4257,34	7871,30	13696,53	23859,78	Butylhexylpht
9,74	1111,21	1308,29	2282,95	3063,02	4604,34	6774,21	9623,50	14834,79	21070,11	Di-2-ethylhexylpht
9,83	1242,50	1566,52	2753,68	3856,05	4943,59	7356,12	10682,36	15172,86	21759,17	Dioclypht

Kalibrierdaten für 31% (w/w) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

ng C	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
10,50	256,91	326,04	540,54	1017,42	1737,29	3311,75	5600,43	9383,55	16326,22	Decan
10,17	63,60	221,97	399,47	764,44	1436,68	2728,64	5155,37	9242,89	17255,91	Dodecan
9,98	119,98	246,54	506,45	871,89	1736,72	3199,07	5602,92	10544,01	19266,13	Tetradec
10,57	152,65	426,83	711,02	1173,03	2312,44	4010,23	7021,02	12777,58	23477,60	Hexadec
10,20	421,09	657,20	920,01	1609,80	2518,45	4549,39	7571,76	13342,22	21976,86	Octadec
10,44	601,52	885,76	1564,74	2680,45	4213,65	5821,73	9373,26	14526,13	22439,05	Cosan
9,67	866,38	1436,22	2240,26	3045,89	4862,09	7218,84	9545,68	14072,68	20658,81	Docos
9,98	1269,70	2220,86	3274,79	4541,55	6120,72	7508,10	10604,75	14016,02	18921,96	Tetracos
9,68	2315,16	2858,15	3585,68	4041,47	5320,67	7269,07	10219,53	12511,85	15744,34	Hexacos
10,03	3231,96	4475,26	4689,08	5164,13	6969,50	7399,48	8946,75	10532,87	12300,48	Octacos
9,73	351,36	477,12	663,87	1067,73	1827,63	3043,64	4980,41	8584,92	14464,48	Diethylpht
10,09	195,95	852,83	1246,46	2299,80	3269,51	5086,39	7262,89	11214,17	17306,15	Dibutypht
10,43	341,39	394,51	896,92	1134,56	2586,24	4673,46	7587,98	14164,86	25815,58	Butylhexylpht
9,94	1013,20	1522,80	2688,40	3348,45	5274,04	7300,59	10517,37	15595,27	22664,40	Di-2-ethylhexylpht
10,00	778,23	1784,43	2411,00	3493,26	5513,12	7485,14	11126,48	15906,74	23391,51	Diocylpht

### 8.3. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

C/l	Konzentration in Masse Kohlenstoff/Liter
CP B	Carbopack B
CP C	Carbopack C
DOC	Dissolved Organic Carbon
ECD	Electron Capture Detector
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Direkte Kopplung von Gaschromatograph und Massenspektrometer
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HS	Headspace Analysis
LLE	Liquid-Liquid Extraction
MHE	Multiple Headspace Extraction
Mikro-LLE	Miniaturisierte Flüssig-Flüssig Extraktion
MV	Magnetventil
ODS	Octadecasilanmodifiziertes Silicagel
p.A.	pro Analysis
PFBHA	Pentafluorhydroxylbenzylamin
PFTBA	Perfluortributylamin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTV	Programmable Temperature Vapouriser
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SPE	Solid Phase Extraction
SPE-GC	Direkte Kopplung von Festphasenextraktion und Gaschromatographie
SPME	Solid Phase Microextraction
T	Toxisch
TOC	Total Organic Carbon
UCM	Unresolved Complex Mixture
UV	Ultraviolett
Xn	Gesundheitsschädlich

Burkhard Kusserow

20.03.2000  
Am Sportplatz 1A  
64823 Groß Umstadt

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Unterschrift